

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ GRAF

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE DURCISSEMENT
DANS L'ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE A 4 % DE CUIVRE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PURIFICATION DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE
QUELQUES APPLICATIONS

Soutenues le 11 juin 1955, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	{	Président.
		J. WYART		Examineurs.
		A. GUINIER		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ GRAF

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE DURCISSEMENT
DANS L'ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE A 4 % DE CUIVRE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PURIFICATION DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE
QUELQUES APPLICATIONS

Soutenues le 11 juin 1955, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	{	Président.
		J. WYART		Examineurs.
		A. GUINIER		



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PHÉNOMÈNES DE DURCISSEMENT
DANS L'ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE
A 4 % DE CUIVRE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
 E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique.
 Robert LÉVY . . . T Physiologie comparée.
 FOCH T Mécanique physique et expérimentale.
 PAUTHENIER . . . T Électrotechnique générale.
 DE BROGLIE . . . T Théories physiques.
 JOB T Chimie générale.
 PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.
 GARNIER T Géométrie supérieure.
 PÉRÈS T Mécanique des fluides et applications.
 LAUGIER T Physiologie générale.
 M. CURIE T Physique (P.C.B.).
 BARRABÉ T Géologie structurale et Géologie appliquée.
 G. DARMOIS . . . T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
 Jacques BOURCART . T Géographie physique et Géologie dynamique.
 M^{me} JOLIOT-CURIE . T Physique nucléaire et Radio-activité.
 PLANTEFOL . . . T Botanique.
 CABANNES T Recherches physiques.
 GRASSÉ T Évolution des êtres organisés.
 PRÉVOST T Chimie organique.
 BOULIGAND . . . T Application de l'analyse à la géométrie.
 CHAUDRON T Chimie appliquée.
 WYART T Minéralogie.
 TEISSIER T Zoologie.
 MANGENOT T Biologie végétale.
 P. AUGER T Physique quantique et relativité.
 MONNIER T Physiologie des fonctions.
 PIVETEAU T Géologie.
 ROCARD T Physique (E.N.S.).
 H. CARTAN T Mathématiques (E.N.S.).
 LAFFITTE T Chimie générale.
 FAVARD T Mécanique générale.
 COULOMB T Physique du globe.
 M^{lle} COUSIN T Biologie animale (P.C.B.).
 CHRÉTIEN T Chimie minérale.
 P. DRACH T Zoologie.
 KASTLER T Physique.
 EPHRUSSI T Génétique.
 WURMSER T Biologie physico-chimique.
 RIVIÈRE T Géologie (S.P.C.N.).
 GAUTHERET T Biologie Végétale (P.C.B.).
 LUCAS T Physique.
 A. THOMAS T Biologie Cellulaire.
 ARNULF T Optique appliquée.
 MAX MORAND . . . T Physique.
 SOLEILLET T Physique.
 FORTIER T Mécanique expérimentale des fluides.
 DANJON T Astronomie.
 FROMAGEOT T Chimie biologique.

LAPORTE T Physique générale et Radio-activité.
 JANET T Mécanique analytique et mécanique céleste.
 PETIT T Biologie maritime.
 QUENEY T Météorologie et dynamique atmosphérique.
 GALLIEN T Embryologie.
 EICHHORN T Biologie végétale (P.C.B.).
 DE CUGNAC T Biologie végétale (P.C.B.).
 M^{lle} CAUCHOIS . . . T Chimie-physique.
 THELLIER T Physique du globe.
 AUDUBERT T Electrochimie.
 L'HÉRITIER T Génétique.
 GRIVET T Radio-électricité.
 PONCIN T Mécanique des fluides.
 THIRY T Mécanique appliquée.
 DUBREIL T Arithmétique et théorie des nombres.
 QUELET T Chimie organique.
 CAGNIARD T Géophysique appliquée.
 CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire.
 CUVILLIER T Géologie structurale et Géologie appliquée.
 JUNG T Pétrographie.
 TRILLAT T Chimie-Physique.
 WIEMANN T Chimie (M.P.C.).
 JACQUINOT T Spectroscopie et Physique céleste.
 VASSY Physique de l'atmosphère.
 DESTOUCHES Théories physiques.
 M. PRUVOST T Géologie.
 AMIEL T Chimie (P.C.B.).
 HOCART T Minéralogie.
 J.-P. MATHIEU . . . T Physique (P.C.B.).
 COUTEAUX T Biologie animale (P.C.B.).
 MAY Biologie animale (P.C.B.).
 CHOQUET T Calcul différentiel et intégral.
 FELDMANN Biologie (P.C.B.).
 GUINIER T Physique (P.C.B.).
 JOST T Biologie (P.C.B.).
 FORTET Calcul des probabilités.
 SCHWARTZ T Méthode math. de la Physique.
 CHOUARD T Physiologie Végétale.
 MALAVARD T Aviation.
 BRELOT T Calcul différentiel.
 NORMANT T Chimie (P.C.B.).
 BENARD Chimie (P.C.B.).
 BUVAT Botanique (E.N.S.).
 DUGUE Statistique Mathématique.
 GELOSO Chimie (P.C.B.).
 SOULAIRAC Psychophysiologie.
 ULRICH Physiologie végétale.
 MARÉCHAL T Optique théorique et appliquée.
 KIRRMANN T Théories chimiques.
 CHADEFAUD Botanique.
 DESTRIAU Physique (M.P.C.).
 M^{lle} LE BRETON Physiologie générale.
 SALEM Mathématiques générales.

Secrétaire général Ch. MONIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0037

A mes parents,

A ma femme.

A Monsieur le Professeur A. GUINIER.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de l'O.N.E.R.A. Il constitue une partie des recherches fondamentales entreprises dans cet Organisme sur les alliages légers.

Nous exprimons notre reconnaissance à la Direction de l'Office qui a bien voulu accepter que les résultats obtenus puissent être présentés devant la Faculté des Sciences. Notre gratitude va également à M. le Professeur A. GUINIER, qui a suggéré ce travail alors qu'il était Chef de division à l'O.N.E.R.A. et dont les conseils ne nous ont jamais fait défaut.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT ACTUEL DE LA CONNAISSANCE DU DURCISSEMENT DE L'ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE A 4 % DE CUIVRE RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

	PAGES
1. — Importance des études relatives à cet alliage	1
2. — Le diagramme d'équilibre aluminium-cuivre pour les faibles teneurs en cuivre	1
3. — Le processus fondamental du durcissement	3
4. — Allure générale des courbes de dureté	4
5. — Les zones de GUINIER-PRESTON	5
A. — Dimensions des zones GP	5
B. — Structure des zones GP	8
6. — La phase intermédiaire θ''	13
A. — Paramètres de la maille	13
B. — Facteur de structure et réseau réciproque	15
C. — Intensité des taches (00 l)	16
D. — Intensité des taches (11 l)	20
E. — Recherche géométrique d'un modèle de θ''	21
F. — Remarques sur la structure de θ''	25
7. — La phase intermédiaire $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta'$	26
A. — Recherche théorique des réflexions éteintes	26
B. — Diagramme DEBYE-SCHERRER de la phase θ'	27
C. — Diagramme de cristal oscillant de la phase θ'	29
D. — Réflexions supplémentaires observées	30
E. — Remarques sur la structure de θ'	33
8. — La phase d'équilibre $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta$	33
A. — Recherche théorique des réflexions éteintes	33
B. — Diagramme DEBYE-SCHERRER de la phase θ	35
C. — Diagramme de cristal oscillant de la phase θ	35
9. — Cinétique de la précipitation	36

CHAPITRE 2

APPAREILLAGE ET MÉTHODES

CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION APRÈS TREMPÉ

PAGES

1. — Tube à anode tournante pour le rayonnement du molybdène	37
2. — Chambre à monochromateur pour diagrammes de cristal oscillant.....	39
3. — Techniques complémentaires	41
4. — Préparation et traitement des échantillons	41
A. — Élaboration de l'alliage	41
B. — Préparation des monocristaux	42
C. — Choix des échantillons	42
D. — Traitements thermiques	43
5. — Dépouillement photométrique des diagrammes et dosage des phases.....	44
6. — Cinétique de la précipitation de la phase θ' à 250°	46
7. — Étude parallèle de la précipitation au microscope électronique.....	48
8. — Étude parallèle du paramètre de la solution solide	53
9. — Précipitation des phases θ' et θ aux températures supérieures à 250°	57
10. — Cinétique de la précipitation entre 150° et 200°.....	62
11. — Comparaison avec les essais de dureté	67

CHAPITRE 3

CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION APRÈS RÉVERSION

1. — Le phénomène de réversion	68
2. — Cas du vieillissement naturel	68
3. — Cas du vieillissement à 100°	71
4. — Cas du vieillissement à 150°	71
A. — Vieillissement préliminaire 1 h à 150°.....	71
B. — Vieillissement préliminaire 9 h à 150°.....	73
C. — Vieillissement préliminaire 72 h à 150°.....	73
D. — Interprétation des taches supplémentaires.....	73
5. — Premières conclusions	76
6. — Essais complémentaires	76
7. — Remarques sur les phénomènes de réversion	77
A. — Dissolution des zones GP	77
B. — Comparaison entre l'état trempé et l'état réverti	77
C. — Développement de la phase θ''	78
D. — Développement de la phase θ'	78

CHAPITRE 4

INFLUENCE D'UN ÉCROUISSAGE APRÈS TREMPE
SUR LA CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION

	PAGES
1. — Position du problème	80
2. — Étude de la précipitation des phases θ' et θ sur des échantillons polycristallins	81
A. — Méthode	81
B. — Résultats	82
C. — Interprétation	82
D. — Comparaison avec les courbes de dureté	84
3. — Étude de la pré-précipitation sur des échantillons monocristallins	84
A. — Méthode	84
B. — Résultats à la température ordinaire	86
C. — Résultats à 100°	88
D. — Résultats à 150°	89
E. — Interprétation des résultats	94
4. — Conséquences pratiques	96
CONCLUSION GÉNÉRALE	98
BIBLIOGRAPHIE	99

**ÉTAT ACTUEL DE LA CONNAISSANCE
DU DURCISSEMENT DE L'ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE
A 4 % DE CUIVRE
RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES**

1. - IMPORTANCE DES ÉTUDES RELATIVES A CET ALLIAGE

L'étude de l'alliage strictement binaire aluminium-cuivre à 4 % de cuivre obtenu à partir de métaux très purs tire son intérêt du fait que de nombreux alliages industriels se comportent sensiblement comme lui sous l'influence des traitements thermiques et mécaniques. Le principal d'entre eux est l'alliage AU4G ou duralumin, dont la composition est la suivante :

Cu 4 %, Mn 0,5 %, Mg 0,5 %, Si 0,6 %, Al le reste

mais on peut en citer beaucoup d'autres : alliages AP 33, APM, Y, RR 57. Dans tous ces alliages, le rôle essentiel est joué par le cuivre, qui leur confère la propriété de durcir par vieillissement après trempe. La connaissance approfondie des phénomènes dans l'alliage binaire aluminium-cuivre à 4 % de cuivre peut donc servir de base à l'étude particulière de chacun de ces alliages. De nombreux travaux ont d'ailleurs déjà été publiés.

**2. — LE DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE ALUMINIUM-CUIVRE
POUR LES FAIBLES TENEURS EN CUIVRE**

Le diagramme d'équilibre montre que, pour les faibles teneurs en cuivre, l'aluminium et le cuivre forment des cristaux mixtes. La solubilité du cuivre dans l'aluminium est fonction croissante de la température : la solution solide limite contient environ 5,7 % de cuivre et est obtenue à 548°. Au-dessous de cette température, les cristaux mixtes sont en équilibre avec la phase $Al_2-Cu \theta$. Une connaissance exacte de la courbe de solubilité est nécessaire pour certaines de nos corrections. Les données les

plus récentes que nous ayions trouvées sont celles de MONDOLFO (1943), BORÉLIUS, ANDERSSON et GULLBERG (1943). Ces derniers auteurs donnent pour équation de la courbe de solubilité :

$$(1) \quad -TL \frac{x}{1-x} = \alpha + 2\beta x,$$

x étant la fraction atomique de cuivre, α et β deux constantes empiriques valant respectivement 3 600 et — 12 000. Sur la figure 1 on voit que, pour une même température,

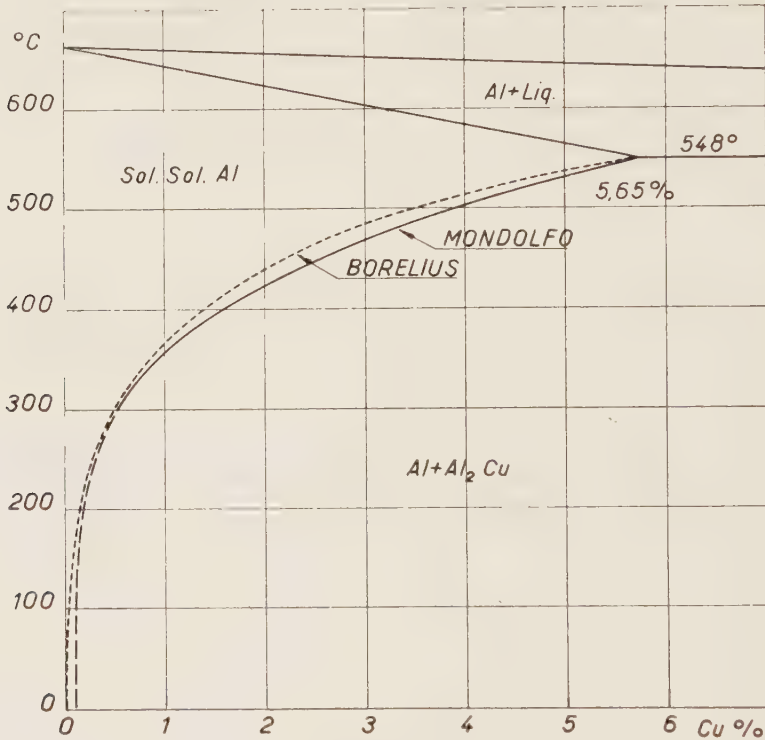


Fig. 1

l'équation de BORÉLIUS donne toujours une teneur en cuivre moindre que la courbe de MONDOLFO, mais l'écart est surtout sensible au-dessus de 400° et au-dessous de 200°.

TEMPÉRATURE	$s \%$	$m \%$
0°	0,01	7,39
100°	0,04	7,33
150°	0,06	7,31
200°	0,12	7,20
250°	0,26	6,96
300°	0,48	6,58
350°	0,83	5,97
400°	1,35	5,03

Or, la courbe de MONDOLFO n'est pas sûre au-dessous de 300°. Comme l'équation de BORÉLIUS a été établie dans le but de préciser la courbe de solubilité aux températures inférieures à 400°, et que c'est justement le domaine qui nous intéresse, nous nous référons en général aux résultats fournis par cette équation. Le tableau ci-contre donne, pour différentes températures, la solubilité pondérale s du cuivre dans l'aluminium, ainsi que la masse m du composé $\text{Al}_2\text{-Cu}$ contenu dans un alliage à 4 % de cuivre à l'équilibre, ces deux quantités étant rapportées à 100 g d'alliage.

3. — LE PROCESSUS FONDAMENTAL DU DURCISSEMENT

Pour l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre, la courbe de MONDOLFO montre que la température de mise en solution est d'environ 505°. Les températures de trempe habituelles sont comprises entre 520 et 540°. L'alliage trempé est une solution solide sursaturée, qui tend à évoluer vers l'état d'équilibre stable. Cette évolution est déjà sensible à la température ordinaire (vieillessement naturel). Elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée (vieillessement artificiel ou revenu). Mais alors qu'aux températures supérieures à 400° on aboutit directement aux constituants d'équilibre, aux températures plus basses l'évolution se fait en passant par des états intermédiaires, et même, aux températures inférieures à 300°, on n'atteint pratiquement jamais l'équilibre stable. On constate, de plus, qu'aux températures inférieures à 400° le vieillissement s'accompagne, tout au moins à son début, d'une augmentation de la dureté de l'alliage.

Les états intermédiaires sont caractérisés par la présence au sein de la solution solide :

- des zones de GUINIER-PRESTON (appelées zones GP 1 par HARDY);
- de la phase θ'' (appelée zones GP 2 par HARDY);
- de la phase intermédiaire de WASSERMANN et WEERTS ou phase $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta'$.

D'après BORÉLIUS, chacune des phases θ'' et θ' a un domaine d'existence dont la limite supérieure est représentée en fonction de la concentration de l'alliage par la même équation que la courbe de solubilité [équation (1)], les constantes empiriques α et β ayant respectivement les valeurs suivantes :

— pour θ'' :

$$\alpha = 2\,350; \quad \beta = -12\,000;$$

— pour θ' :

$$\alpha = 3\,300; \quad \beta = -12\,000.$$

Dans le cas de l'alliage à 4 % de cuivre, on trouve comme limite supérieure 206° pour θ'' et 386° pour θ' . Les limites inférieures des domaines d'existence des phases θ'' , θ' et θ ne sont pas définies. Nous verrons plus loin que chacune de ces phases peut exister au-dessous de la limite supérieure de la phase précédente.

4. — ALLURE GÉNÉRALE DES COURBES DE DURETÉ

Ainsi, le durcissement de l'alliage est lié à l'existence des états intermédiaires. Suivant la température de vieillissement, les courbes de dureté de l'alliage à 4 % de cuivre peuvent se classer en deux types nettement différents (*fig. 2*) :

— aux températures inférieures à 100°, la dureté augmente jusqu'à une certaine valeur, puis reste constante (courbes du type 1);

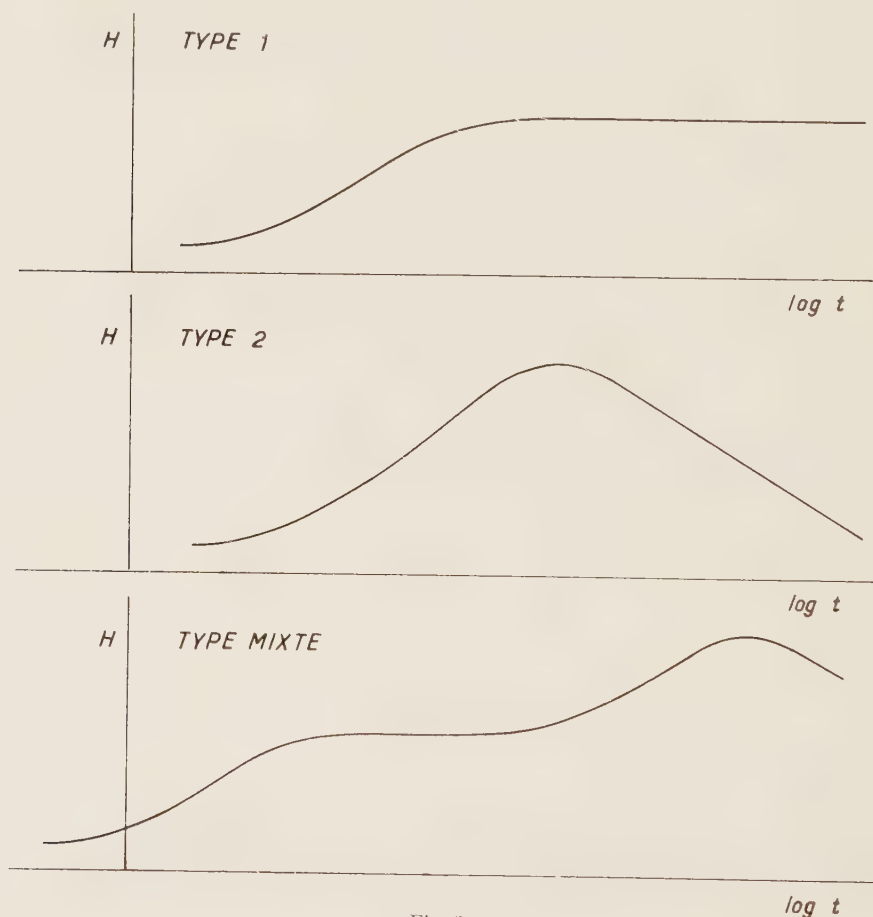


Fig. 2

— aux températures supérieures à 200°, la dureté augmente, passe par un maximum, puis diminue (courbes du type 2).

Aux températures intermédiaires entre 100 et 200°, les courbes sont une combinaison des deux types précédents (type mixte) : l'alliage subit deux augmentations de dureté séparées par un palier et suivies d'une chute de la dureté [GAYLER et PARKHOUSE (1940), HARDY (1951)].

D'après un récent travail de SILCOCK, HEAL et HARDY (1954), les courbes du type 1 sont liées à l'existence des zones GP, tandis que les courbes du type 2 sont dues au développement des phases θ'' et θ' .

Le durcissement est surtout important dans le cas des courbes du type mixte, où le maximum de dureté correspond à un alliage contenant principalement de la phase θ'' , avec un peu de phase θ' .

A température croissante, on constate que le palier des courbes du type mixte se raccourcit, de sorte qu'entre 100 et 200° on passe progressivement des courbes du type 1 aux courbes du type 2.

En même temps la proportion de phase θ' présente lors du maximum de dureté augmente. L'adoucissement de l'alliage est alors dû au développement de cette phase θ' .

En employant la terminologie de KÖSTER, on peut dire que les courbes du type 1 sont caractéristiques du durcissement à froid (Kaltaushärtung), tandis que les courbes du type 2 indiquent le durcissement à chaud (Warmaushärtung). Les courbes du type mixte correspondent à la succession de ces deux modes de durcissement.

5. — LES ZONES DE GUINIER-PRESTON

Lorsque l'alliage est vieilli à température inférieure à 200°, le premier stade de son évolution est caractérisé par l'apparition des zones GP. Ce sont de petits domaines riches en cuivre, répartis au hasard dans la solution solide, et ayant la forme de disques parallèles aux plans (100) de l'aluminium.

A. — Dimensions des zones GP.

Les diagrammes de diffusion centrale permettent de fixer un ordre de grandeur de ces dimensions. Dans le calcul indiqué par GUINIER (1939), on considère une particule plate ayant une base carrée de côté l et une épaisseur h , contenant N atomes de facteur de diffusion f . En supposant une répartition continue de la matière dans la particule, l'amplitude diffusée dans une direction donnée est fournie par l'intégrale :

$$(2) \quad \frac{A}{A_e} = f \frac{N}{l^2 h} \iiint e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \delta} dx dy dz,$$

étendue à toute la particule. A_e est l'amplitude diffusée par un électron dans la même direction. δ est la différence de marche entre les rayons diffusés par le centre O de la particule et ceux diffusés par le point $M(x, y, z)$, soit $\delta = -(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{OM}$ où $\vec{S}_0$ et $\vec{S}$ sont respectivement les vecteurs unitaires de la direction des rayons incidents et diffusés. Le résultat du calcul est :

$$(3) \quad \frac{A}{A_e} = fN \frac{\sin \frac{2\pi lB}{\lambda}}{\frac{2\pi lB}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{\pi l\varepsilon}{\lambda}}{\frac{\pi l\varepsilon}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{2\pi hB_1}{\lambda}}{\frac{2\pi hB_1}{\lambda}},$$

avec :

$$B = \sin \frac{u}{2} \sin \left(\frac{u}{2} - \alpha \right);$$

$$B_1 = \sin \frac{u}{2} \cos \left(\frac{u}{2} - \alpha \right),$$

en appelant α l'angle d'incidence du rayonnement, ε l'angle que font les rayons diffusés avec le plan d'incidence, et u la projection de l'angle de diffusion ($\vec{S}_0, \vec{S}$) sur le plan d'incidence (fig. 3).

La discussion de cette formule conduit aux résultats suivants :

1° lorsque la particule est immobile et touchée par le rayonnement sous une incidence α nulle, la diffusion a la forme d'une traînée étroite et longue, contenue dans le plan d'incidence. La largeur angulaire de cette traînée est $\varepsilon = \frac{\lambda}{l}$ et sa longueur angulaire est $u = \sqrt{\frac{2\lambda}{l}}$. Ces deux quantités dépendent de la dimension transversale l de la particule;

2° lorsque la particule oscille autour d'un axe normal au plan d'incidence, on obtient une traînée de même forme et même largeur, mais sa longueur angulaire est plus grande $u_1 = \frac{\lambda}{h}$ et dépend de l'épaisseur h de la particule.

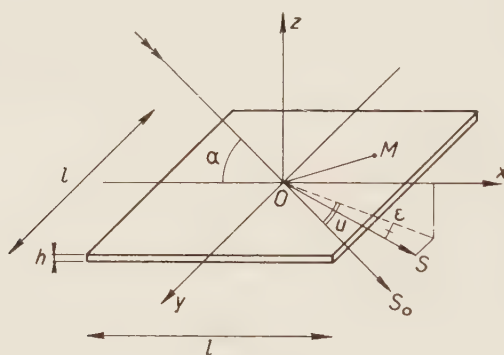


Fig. 3

Les résultats expérimentaux de GUINIER montrent que le diamètre moyen des zones varie suivant la température et la durée de revenu : il est par exemple de 85 Å après 16 jours à 100°, et l'épaisseur des zones est alors de l'ordre de 2 Å. Dans une publication ultérieure (1949), GUINIER donne 35 Å pour le diamètre moyen des zones obtenues après 24 h à 100°. Nous avons cherché à vérifier cette valeur en effectuant, sur un monocristal trempé à l'huile et revenu 24 h à 100° :

— un diagramme avec échantillon fixe (fig. 4 a), les rayons incidents étant parallèles à l'axe [010] du cristal;

— un diagramme avec échantillon oscillant (fig. 4 b), ce mouvement se faisant autour de l'axe [001] du cristal, avec une amplitude suffisante pour avoir d'un côté toute la traînée. Ces deux diagrammes sont obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, sur une chambre de $\sphericalangle$ 75,5 mm que nous décrirons plus loin. Les mesures donnent $u = 0,213$ radian et $u_1 = 0,265$ radian, d'où $l = 31$ Å et $h = 2,7$ Å. Il faut remarquer qu'en raison de la convergence du faisceau issu du monochromateur, le diamètre trouvé est systématiquement trop faible, car cette convergence équivaut à une légère oscillation, donc a pour effet d'allonger un peu la traînée donnée par le cristal fixe. La valeur que nous obtenons concorde cependant bien avec celle indiquée par GUINIER.

Une vérification directe a été donnée récemment par CASTAING et LENOIR (1954). Jusqu'ici on n'avait pu voir les zones GP au microscope électronique en raison de la trop faible définition permise par le procédé de la peau d'oxyde. CASTAING examine



Fig. 4 a. — Cristal fixe : 24 h à 100°

directement une lamelle d'alliage, dont l'amincissement final est obtenu par bombardement ionique. Cette méthode permet d'utiliser tout le pouvoir séparateur du microscope et a rendu possible la mise en évidence des zones GP, dont le diamètre moyen est évalué

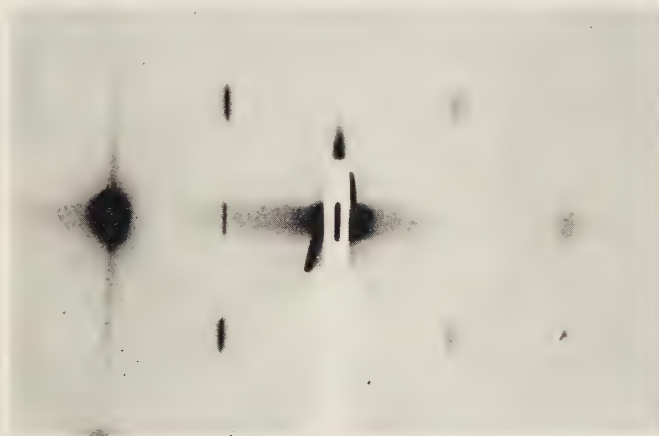


Fig. 4 b. — Cristal oscillant : 24 h à 100°

à 40 Å. Cette valeur concorde de manière très satisfaisante avec celle obtenue par les rayons X.

D'après SILCOCK, HEAL et HARDY (1954), le diamètre des zones reste constant le long du palier des courbes de dureté du type mixte.

B. — Structure des zones GP.

Les diagrammes montrent que des diffusions analogues à celles observées au centre existent autour des taches de BRAGG données par la matrice, ce qui révèle une parenté de structure entre celle-ci et les zones. L'hypothèse la plus simple est que dans chaque zone les atomes de cuivre occupent exactement les nœuds du réseau de la matrice.

Si les zones comportent une ou deux couches d'atomes, on peut alors interpréter les diffusions observées comme étant produites par la diffraction des rayons X sur trois familles de réseaux plans, ayant même structure que les plans (100) de l'aluminium. Les

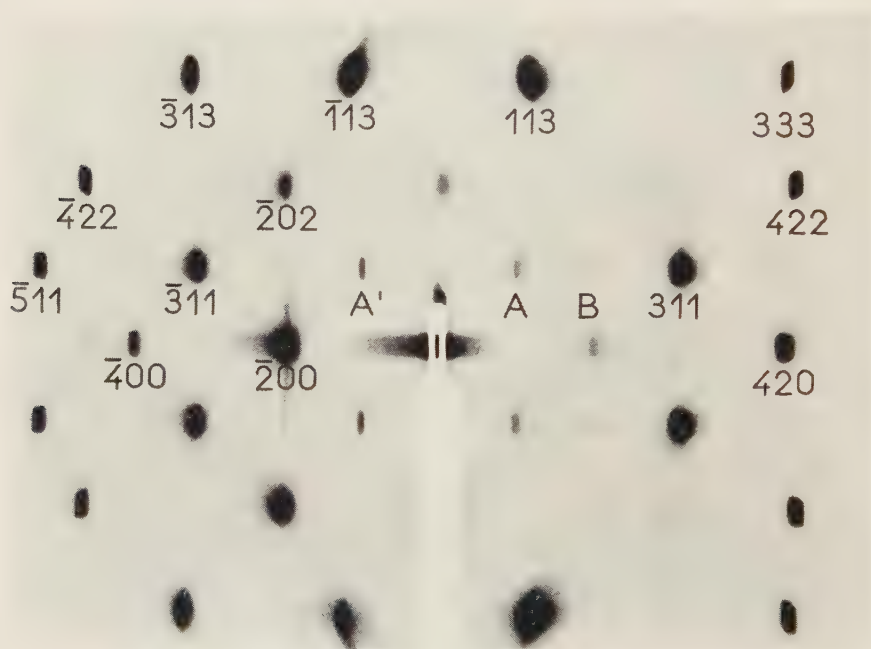


Fig. 5. — Zones GP

traînée sont courtes en raison de l'épaisseur des zones. C'est la méthode employée par GUINIER.

Si les zones comportent un plus grand nombre de couches, on peut les assimiler à de petits cristallites ayant même structure que la matrice; les régions de diffusion sont alors symétriques autour des nœuds du réseau réciproque. Lorsque l'épaisseur des zones diminue, l'intensité des diffusions d'ordre supérieur décroît rapidement et on rejoint le modèle précédent.

Ni l'un ni l'autre de ces modèles ne sont conformes à l'expérience : le premier n'explique pas toutes les diffusions observées, et PRESTON (1938) a montré que les traînée ne se reproduisent pas symétriquement autour des taches de la matrice, elles sont toujours dirigées vers les grands angles de BRAGG. PRESTON et GUINIER expliquent ces observations par une contraction des plans réticulaires dans la zone et son voisinage,

car le rayon atomique du cuivre est plus faible que celui de l'aluminium : ces rayons sont en effet respectivement 1,28 et 1,43 Å.

Dans un article paru en 1952 (a) GUINIER donne le schéma de la répartition des diffusions dans le réseau réciproque, mais ce schéma ne rend pas compte de certaines

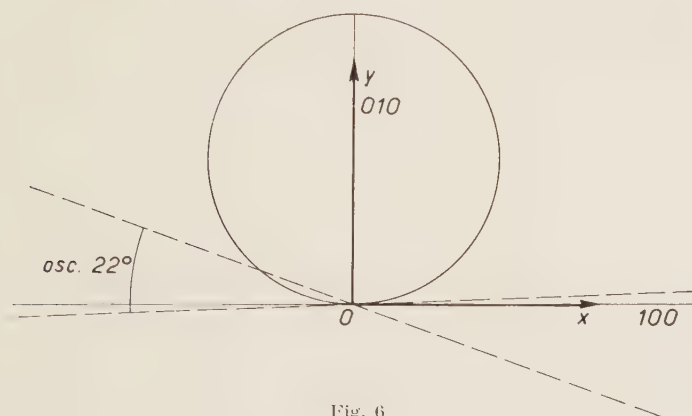


Fig. 6

taches signalées par lui antérieurement. Afin de vérifier l'existence de ces taches, nous avons effectué un diagramme de cristal oscillant avec le même échantillon trempé à l'huile et vieilli 24 h à 100° que précédemment, mais la tension du tube était réduite de

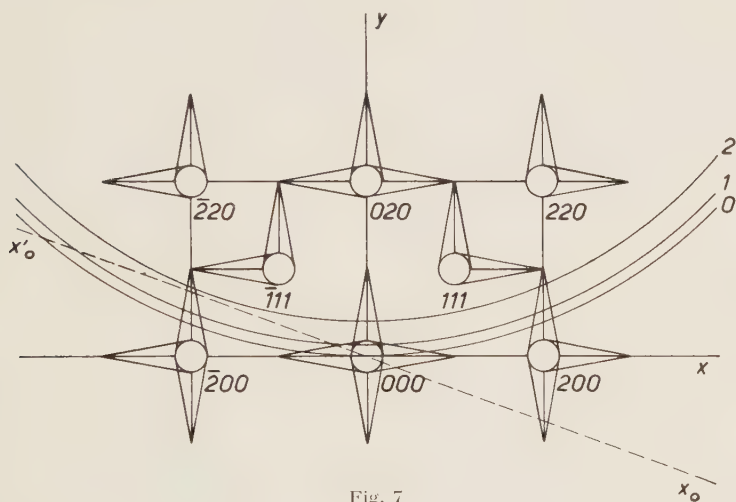


Fig. 7

manière à ne pas exciter l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ (fig. 5). La position du cristal par rapport à la sphère d'EWALD est précisée figure 6. Considérons les taches A et A' de ce diagramme. Avec le modèle des zones idéales, c'est-à-dire sans contraction, elles peuvent s'interpréter comme l'intersection de la sphère avec les diffusions parallèles à l'axe [010] passant respectivement par les nœuds (111) et (111). La figure 7 représente la projection sur le

plan (001) du réseau réciproque de l'aluminium et des parallèles de la sphère d'EWALD, les diffusions indiquées étant celles du schéma de GUINIER. Lorsque le cristal est dans sa position extrême x'_0 x_0 , la diffusion parallèle à [100] issue du nœud (111) explique bien la traînée visible en B, mais aucune diffusion ne coupe la sphère au point correspondant à la tache A. La *figure 8* est le diagramme de cristal oscillant obtenu avec un échantillon traité comme précédemment, mais orienté suivant la *figure 9*, de manière à donner les taches (111) et $(11\bar{1})$ de la matrice. On voit que ces réflexions sont reliées par une traînée, dont l'intensité est sensiblement uniforme et s'annule peu avant chacune d'elles. L'existence de cette diffusion entre les nœuds (111) et $(11\bar{1})$ du réseau réciproque explique la présence de la tache A. Il en est de même pour la tache A'. Le schéma proposé par

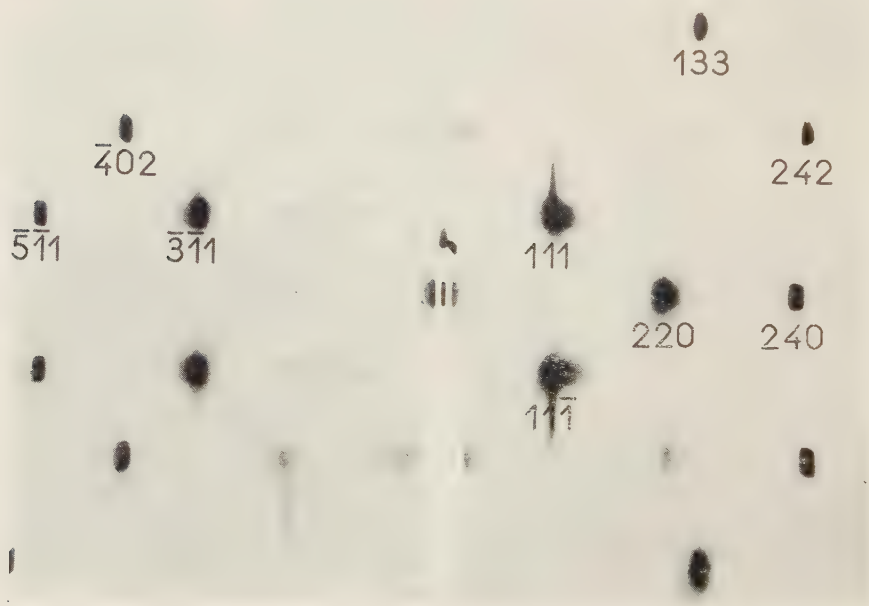


Fig. 8. — Zones GP

GUINIER doit donc être complété par l'indication de ces diffusions D (*fig. 10*). L'existence d'une diffusion au voisinage du nœud (110) se rattache au modèle du réseau plan. La conception d'une zone formée d'une couche unique d'atomes de cuivre a déjà été développée par JAGODZINSKI et LAVES (1949), qui insistent sur le rôle important des défauts de périodicité au voisinage de la zone pour l'explication des diffusions.

Dans le même article de 1952, GUINIER examine différents modèles de zones et compare aux résultats expérimentaux la répartition d'intensité calculée le long de l'axe [100] du réseau réciproque. Le modèle le plus simple est celui d'une couche d'atomes de cuivre, avec rapprochement des plans d'aluminium immédiatement voisins (*fig. 11*). La concordance n'est pas parfaite, mais ce modèle constitue cependant une première approximation. Dans une publication très récente (1954), GEROLD propose une légère modification de ce modèle, en répartissant les perturbations de périodicité linéairement

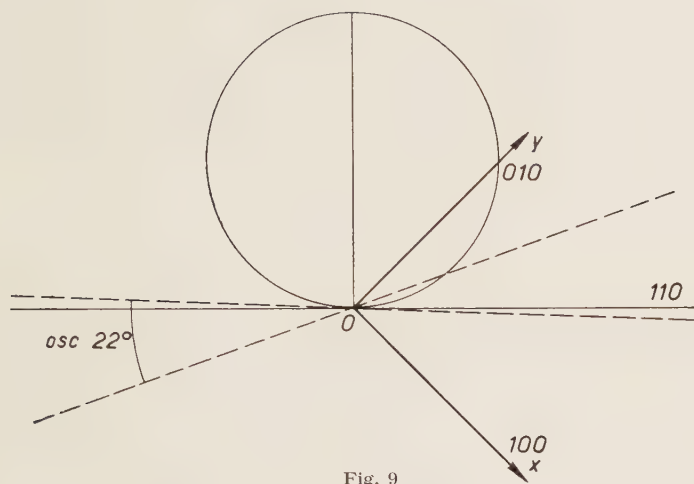


Fig. 9

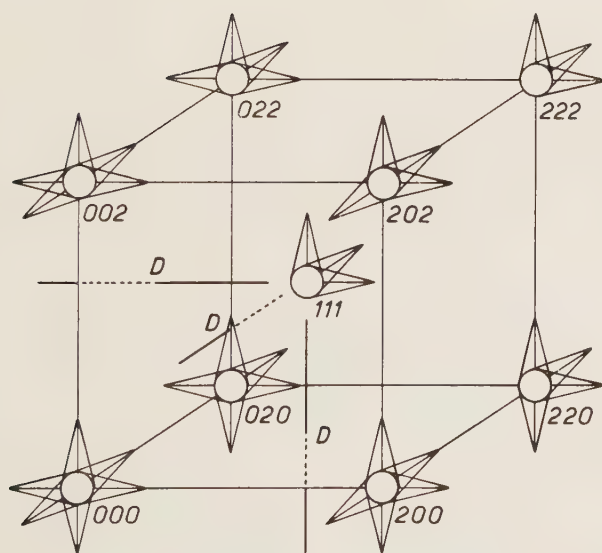
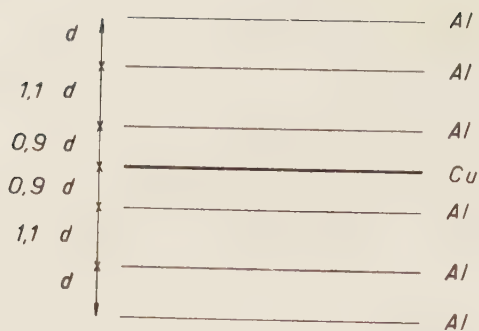
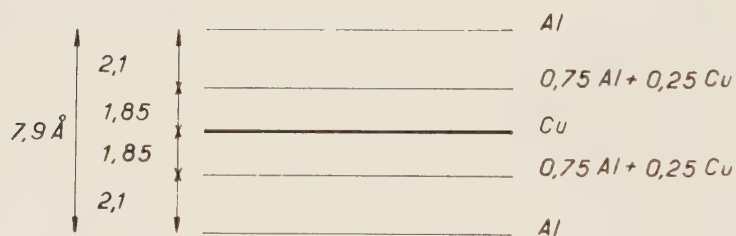


Fig. 10



ZONE GP

Fig. 11



PHASE Θ''

Fig. 12

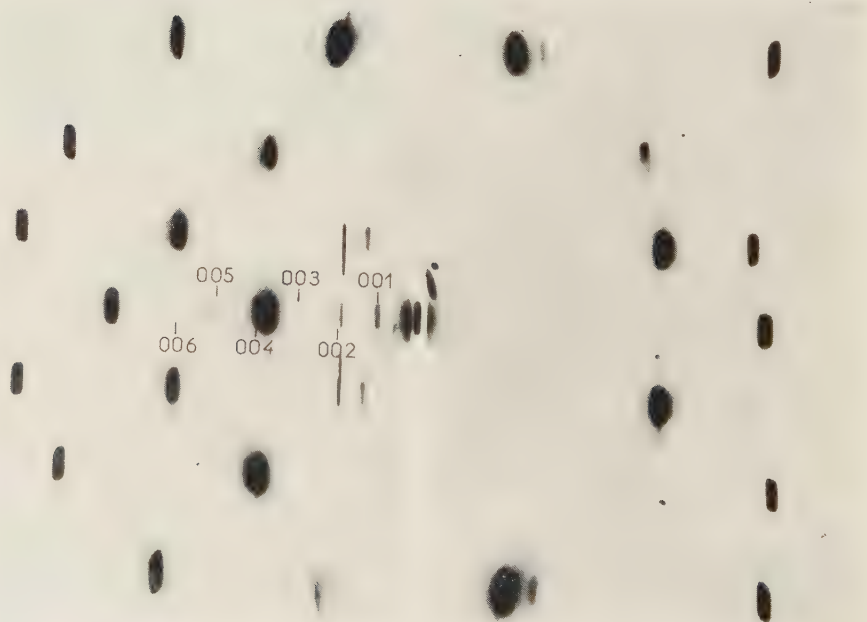


Fig. 13

sur un plus grand nombre de plans réticulaires : la concordance avec l'expérience est meilleure. Il faut toutefois remarquer que les divers modèles examinés par GEROLD se distinguent essentiellement par la répartition de l'intensité diffusée au voisinage immédiat des taches de la matrice. Or c'est une région où les mesures sont très délicates. Sur nos diagrammes nous n'avons jamais observé d'intensité notable vers les petits angles de BRAGG. Un modèle ne donnant aucune diffusion de ce côté des taches de la matrice est celui envisagé récemment par GUINIER (1954) : assemblage compact de plans d'atomes Al et de plans d'atomes Cu se succédant au hasard. Il semble donc qu'il reste une indétermination, mais le modèle adopté par GEROLD est cependant une approximation acceptable.

6. — LA PHASE INTERMÉDIAIRE θ''

Aux températures comprises entre 100 et 200° apparaît la phase intermédiaire θ'' . Son évolution a été décrite en détail par GUINIER (1942, 1950) : des maximums d'intensité apparaissent sur les traînées caractéristiques des zones GP, qui se résolvent peu à peu en taches, pouvant devenir très nettes au-dessus de 150°. Ce phénomène fait d'abord penser à une surstructure des zones GP, mais d'après les expériences que nous décrirons plus loin, il est maintenant établi que la phase θ'' peut se développer sans l'existence préalable de zones GP. C'est pourquoi la dénomination de zones GP 2, employée par HARDY pour la phase θ'' , les zones GP constituant les zones GP 1, ne semble pas très heureuse, car elle suggère une relation nécessaire entre ces deux formes de ségrégation. Comme les zones GP, les cristallites de phase θ'' sont des plaquettes parallèles aux plans (100) de la matrice.

D'après le dernier modèle indiqué par GUINIER (1952 *a*), la maille de θ'' est quadratique, avec pour paramètres $a = 4,05 \text{ \AA}$ et $c = 7,9 \text{ \AA}$ (1). Les plans (001) ont tous même structure réticulaire que les plans (100) de l'aluminium, mais les quatre plans constituant le motif ont des densités électroniques différentes (*fig. 12*). Dans les plans contenant des atomes d'aluminium et des atomes de cuivre, la répartition de ces atomes est statistique.

Si l'on admet que la composition de θ'' est voisine de $\text{Al}_2\text{-Cu}$, comme celle de la phase d'équilibre, le calcul montre que les plans mixtes doivent contenir $\frac{1}{6}$ d'atomes de cuivre, soit environ 17 %, valeur légèrement inférieure à celle donnée par GUINIER.

En quelques essais préliminaires, nous avons cherché à vérifier et préciser la structure de la phase θ'' .

A. — Paramètres de la maille.

La phase θ'' n'étant pas visible sur les diagrammes DEBYE-SCHERRER, nous avons effectué un diagramme de cristal oscillant d'un échantillon trempé à l'huile et vieilli 16 h à 200° (*fig. 13*). Dans ces conditions on obtient des taches de θ'' particulièrement

(1) Dans tout ce travail, nous utiliserons les nouvelles valeurs des longueurs d'ondes exprimées en Angströms, qui s'obtiennent à partir des anciennes valeurs exprimées en $k\text{.UX}$ en les multipliant par le facteur 1,00202 (BRAGG, 1947). Le paramètre de l'aluminium est alors 4,04913 Å, soit sensiblement 4,05 Å.

nettes, montrant qu'il s'agit effectivement d'une véritable phase. Ce traitement donne également une proportion notable de phase θ' , et l'on voit que les taches de BRAGG de ces deux phases ont sensiblement la même largeur. La position du cristal par rapport à

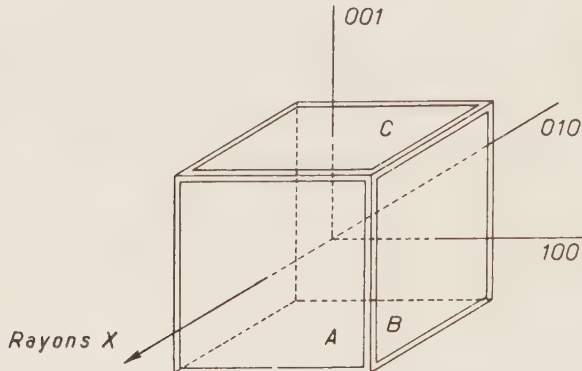


Fig. 14

la sphère d'EWALD est celle déjà indiquée figure 6. Afin d'avoir une forte intensité, le tube fonctionnait sous sa tension normale, et l'on observe quelques taches parasites dues à l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$. Les plaquettes θ'' se répartissent en trois familles, que nous désignerons

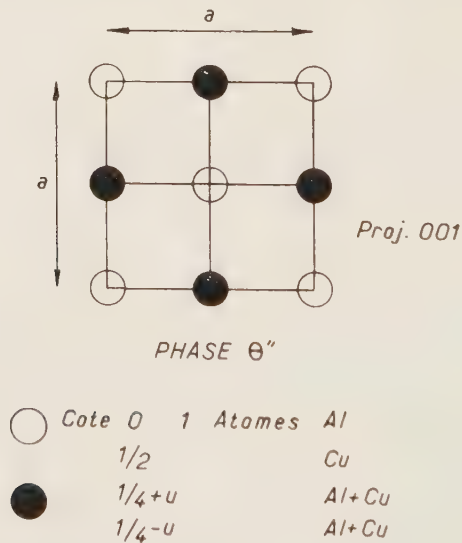


Fig. 15

par A, B, C (fig. 14). Les taches des familles A et B sont situées sur les mêmes strates que les taches de la matrice, ce qui prouve bien que le paramètre a de θ'' est très voisin de celui de l'aluminium, soit 4,05 Å. Parmi les taches de la famille B, nous choisirons les ordres successifs de la réflexion sur les plans (001), qui sont situés sur la ligne

équatoriale. Les mesures effectuées donnent les résultats suivants (moyennes de trois déterminations sur des diagrammes différents) :

<i>hkl</i>	001	002	003	004	005	006
Intensité visuelle	F	<i>m</i>	<i>tf</i>	F	<i>m</i>	<i>f</i>
<i>d</i> (Å)	7,61	3,82	2,56	non mes.	1,52	1,27

On en déduit, pour le paramètre *c*, la valeur moyenne 7,63 Å, probablement exacte à $\pm 0,04$ Å près. Elle est inférieure à celle donnée par GUINIER, et a été confirmée récemment par SILCOCK, HEAL et HARDY (1954), qui ont montré que le paramètre *c* varie avec la température et la durée de revenu, la valeur limite étant toujours 7,6 Å.

Nous avons fait les mêmes mesures que précédemment sur les diagrammes obtenus à 150° après réversion que nous décrirons plus loin. Les résultats sont :

<i>hkl</i>	001	002	003	004	005	006
Intensité visuelle	F	<i>m</i>	<i>tf</i>	F	<i>m</i>	<i>f</i>
<i>d</i> (Å)	7,80	3,87	2,63	non mes.	1,53	1,28

On en déduit la valeur moyenne $c = 7,76$ Å, sensiblement supérieure à la précédente.

B. — Facteur de structure et réseau réciproque.

En admettant la structure proposée par GUINIER, la maille élémentaire de phase θ'' peut être représentée comme l'indique la *figure 15*, et les coordonnées réduites des atomes du motif cristallin sont :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{atomes Al} \dots\dots & \left\{ \begin{array}{l} 0, 0, 0, \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \end{array} \right. & \text{atomes Cu} \dots\dots \left\{ \begin{array}{l} 0, 0, \frac{1}{2}, \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \end{array} \right. \\
 & & \text{atomes mixtes} \dots \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} + u, \\ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + u, \\ \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} - u, \\ 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} - u. \end{array} \right.
 \end{array}$$

Le facteur de structure de la maille est donné par :

$$(4) \quad F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]},$$

la somme étant étendue à tous les atomes du motif cristallin.

Si f_A et f_C sont respectivement les facteurs de diffusion des atomes Al et Cu pour l'angle θ correspondant à la réflexion hkl , et si f_M désigne le facteur de diffusion moyen des atomes appartenant aux deux plans mixtes, le calcul donne :

$$(5) \quad F_{hkl} = f_A [1 + \cos \pi (h + k)] + f_C [\cos \pi l + \cos \pi (h + k + l)] \\ + 2 f_M \cos \pi l (\cos \pi h + \cos \pi k) \cos \frac{\pi}{2} l (1 - 4 u).$$

On en déduit les conséquences suivantes :

1° si h et k sont de parité différente, $F_{hkl} = 0$;

2° si h et k sont de même parité, $F_{hkl} \neq 0$ et il faut distinguer deux cas :

a) h et k pairs :

$$(6) \quad \frac{1}{2} F_{hkl} = f_A + f_C \cos \pi l + 2 f_M \cos \pi l \cos \frac{\pi}{2} l (1 - 4 u);$$

b) h et k impairs :

$$(7) \quad \frac{1}{2} F_{hkl} = f_A + f_C \cos \pi l - 2 f_M \cos \pi l \cos \frac{\pi}{2} l (1 - 4 u).$$

Le réseau réciproque de θ'' est donc un réseau quadratique à bases centrées, et l'on voit que les rangées parallèles à l'axe quaternaire se divisent en deux groupes, suivant que h et k sont pairs ou impairs. Dans chacun de ces groupes, la variation d'intensité est la même le long de deux rangées quelconques. La rangée-type du premier groupe est $[00\ l]$, celle du second $[11\ l]$.

En utilisant le réseau réciproque ainsi défini, nous avons pu déterminer les indices hkl de toutes les taches θ'' apparaissant sur nos diagrammes, ce qui constitue une première preuve de l'exactitude de la structure adoptée.

Nous verrons plus loin que l'on obtient des taches particulièrement intenses de la phase θ'' en faisant subir à l'alliage un revenu de 120 h à 150° après réversion. Ainsi traités, les deux échantillons déjà utilisés pour les zones GP ont donné les diagrammes de cristal oscillant reproduits *figures* 16 et 17. Dans les deux cas le tube fonctionnait sous tension réduite. Sur chaque cliché, nous avons indiqué les indices des principales taches θ'' des trois familles de plaquettes. Les taches T et T' semblent être dues à des traînées de diffusion issues des nœuds (110) A et (110) A de θ'' .

C. — Intensité des taches (00 l).

Au moyen de la formule (6) on peut calculer $[F_{00l}]^2$ en fonction du paramètre u pour chaque valeur de l . On obtient ainsi des courbes qui, comparées aux résultats expérimentaux, permettent de préciser la valeur de u . Nous avons fait ce calcul jusqu'à

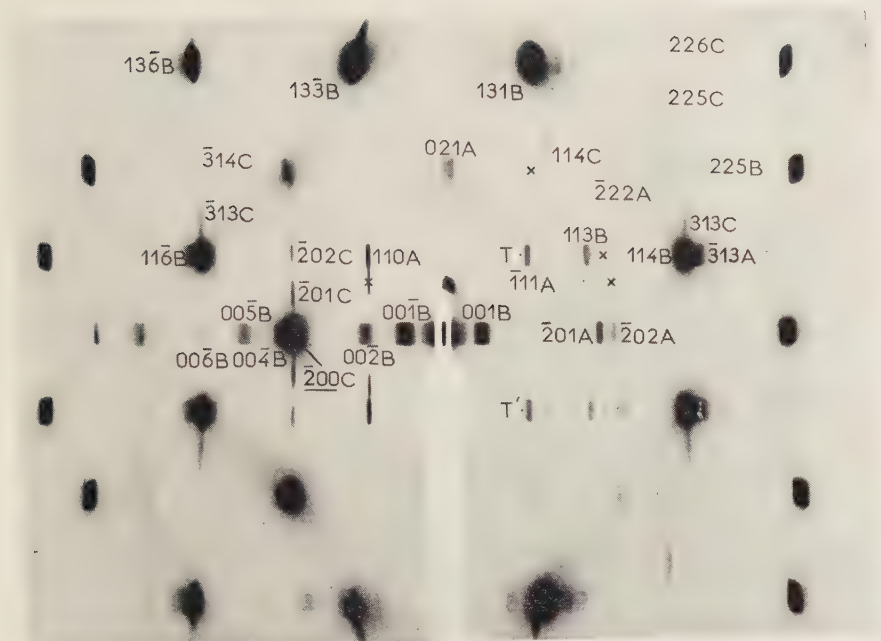


Fig. 16. — Phase 0°

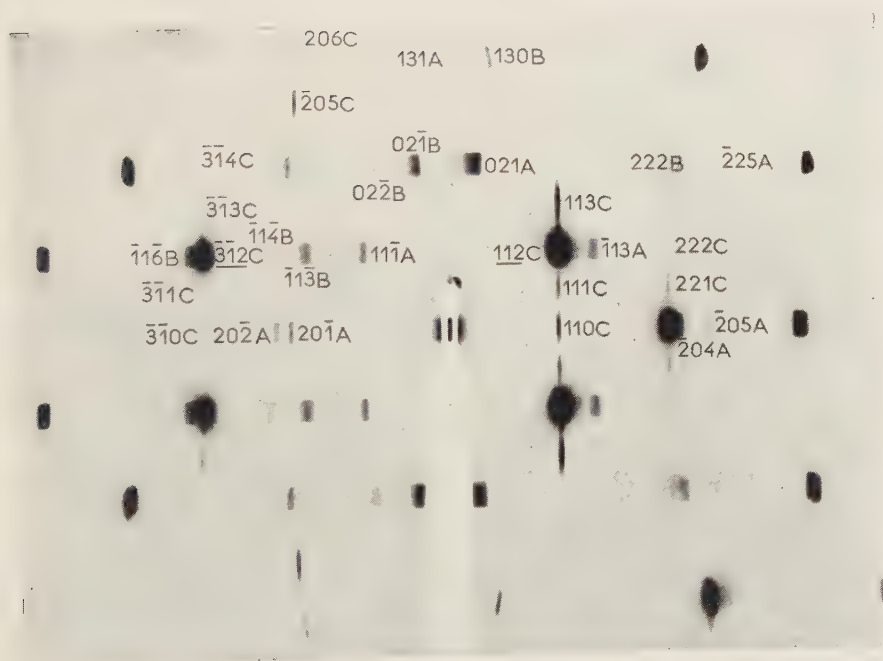


Fig. 17. — Phase 0°

$l = 6$, en prenant pour f_A et f_C les valeurs données par les tables en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, corrigées du facteur de température e^{-D} à 20° . On obtient ainsi, avec la valeur du paramètre $c = 7,76 \text{ \AA}$ trouvée plus haut :

hkl	001	002	003	004	005	006
f_A	11,8	10,2	8,8	7,8	6,9	6,0
f_C	27,0	24,4	21,2	18,7	16,2	14,6

D'après la composition admise pour les plans mixtes, on a :

$$(8) \quad f_M = \frac{5}{6} f_A + \frac{1}{6} f_C.$$

Afin de faciliter la comparaison avec l'expérience, nous avons tracé les courbes représentant $\left[\frac{F_{00l}}{F_{001}} \right]^2$ en fonction de u (fig. 18).

Les diagrammes obtenus à 150° après réversion donnent les valeurs expérimentales suivantes pour les intensités (moyennes de trois déterminations sur des diagrammes différents) :

hkl	001	002	003	004	005	006
I mesurée	100	40,2	2,05	non mes.	23,9	10,0

Pour être comparées aux courbes, ces valeurs doivent être corrigées :

— de l'absorption dans l'échantillon;

— du facteur de polarisation et de LORENTZ, dont la partie variable s'écrit, dans le cas de l'emploi d'un monochromateur et pour des taches situées sur la ligne équatoriale (GUINIER, 1945 α) :

$$\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta},$$

α étant l'angle de BRAGG du monochromateur.

On obtient finalement :

hkl	001	002	003	004	005	006
I corrigée	100	81,2	6,4	non mes.	134	70,7

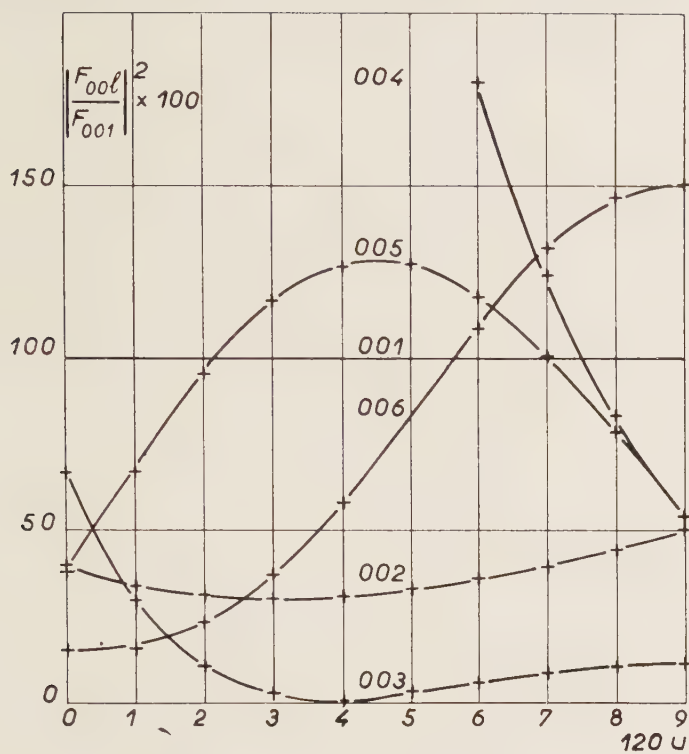


Fig. 18

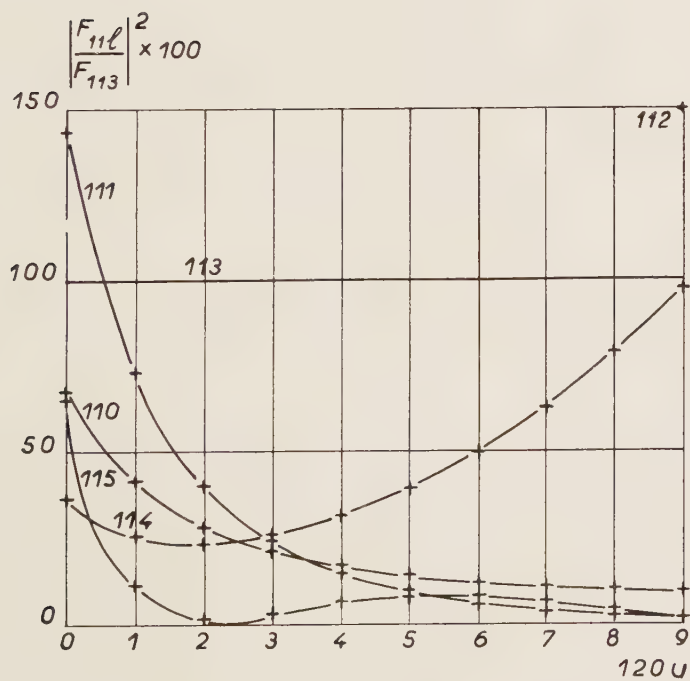


Fig. 19

En se reportant à la *figure 18*, on se rend compte que la valeur relative des intensités est grossièrement respectée pour u compris entre $1/40$ et $2/40$, mais l'accord est assez mauvais, en particulier l'intensité du deuxième ordre est nettement plus élevée que ne l'indique le calcul.

Nous avons effectué les mêmes mesures pour la phase θ'' obtenue à 200° .

Le résultat est le suivant :

hkl	001	002	003	004	005	006
I mesurée	100	55,8	4,47	non mes.	28,8	12,0
I corrigée	100	113	13,9		163	85,4

L'accord est encore moins satisfaisant.

D. — Intensité des taches (11 l).

On peut faire sur ces taches la même étude que pour les taches (00 l). Les facteurs de diffusion sont :

hkl	110	111	112	113	114	115
f_A	9,2	8,9	8,4	7,8	7,1	6,3
f_C	22,2	21,6	20,2	18,4	16,6	14,8

Nous avons tracé les courbes $\left| \frac{F_{11l}}{F_{113}} \right|^2$ en fonction de u (*fig. 19*).

Les diagrammes obtenus à 150° après réversion donnent les valeurs suivantes pour les intensités :

hkl	110	111	112	113	114	115
I mesurée	56,2	32,7	non mes.	100	54,8	0
I corrigée	59,6	34,4		100	52,0	0

Les corrections effectuées sont les mêmes que ci-dessus, mais la partie variable du facteur de polarisation et de LORENTZ s'écrit [GLOCKER (1949)] :

$$\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \mu}{\sin^2 2\theta}}},$$

μ étant l'angle des rayons diffractés avec le plan équatorial. En se reportant à la *figure 19*, on voit que, comme pour les taches (00 *l*), la valeur relative des intensités est grossièrement respectée dans le même intervalle, mais l'accord est aussi mauvais.

E. — Recherche géométrique d'un modèle de θ'' .

Les résultats précédents ne conduisent pas à une valeur bien définie du paramètre u . En prenant par exemple $u = \frac{1}{40} = 0,025$ et pour paramètre c la valeur 7,63 Å obtenue à 200°, on trouve que, comme dans le modèle de GUINIER, la distance entre les plans d'aluminium et les plans mixtes est de 2,1 Å. Cela est peu vraisemblable, car entre deux plans voisins d'aluminium elle n'est que de 2,025 Å, et la présence de cuivre ne peut que donner des intervalles encore plus petits.

On est ainsi amené à considérer le problème d'un point de vue purement géométrique. Formons la phase θ'' en empilant des couches d'atomes sphériques, constituant les plans (001) successifs. Dans chaque couche, la disposition des atomes est celle du carré centré, avec pour paramètre celui de l'aluminium, soit $a = 4,05$ Å. La première couche est formée d'atomes Al, dont le rayon atomique est $R_A = 1,43$ Å. La deuxième et la troisième couches sont formées d'atomes Al et Cu, leurs titres atomiques en cuivre étant respectivement p et q . La quatrième et la cinquième couches sont respectivement identiques à la deuxième et à la première. Le rayon des atomes Cu est $R_C = 1,28$ Å, et nous admettrons que pour une couche de titre atomique en cuivre x , on peut considérer un rayon moyen R_x tel que :

$$(9) \quad R_x = xR_C + (1 - x) R_A,$$

ce qui revient à supposer que la loi de VEGARD est valable pour la solution solide aluminium-cuivre. Le pouvoir diffusant moyen correspondant est :

$$(10) \quad f_x = xf_C + (1 - x) f_A.$$

La *figure 20* représente la disposition des atomes dans un plan (100). Si l'on désigne par h_1 l'intervalle entre la première et la deuxième couche, par h_2 celui entre la deuxième et la troisième couche, les paramètres c et u ont pour expression :

$$(11) \quad c = 2(h_1 + h_2);$$

$$(12) \quad u = \frac{h_1 - h_2}{4(h_1 + h_2)},$$

h_1 et h_2 se déduisent aisément des rayons atomiques :

$$(13) \quad h_1 = \sqrt{(R_A + R_p)^2 - \frac{a^2}{4}};$$

$$(14) \quad h_2 = \sqrt{(R_p + R_q)^2 - \frac{a^2}{4}}.$$

Pour le modèle de θ'' ainsi généralisé, le facteur de structure correspondant aux réflexions $(00\ l)$ s'écrit :

$$(15) \quad \frac{1}{2} F_{00l} = f_A + f_q \cos \pi l + 2 f_p \cos \pi l \cos \frac{\pi}{2} l (1 - 4 u);$$

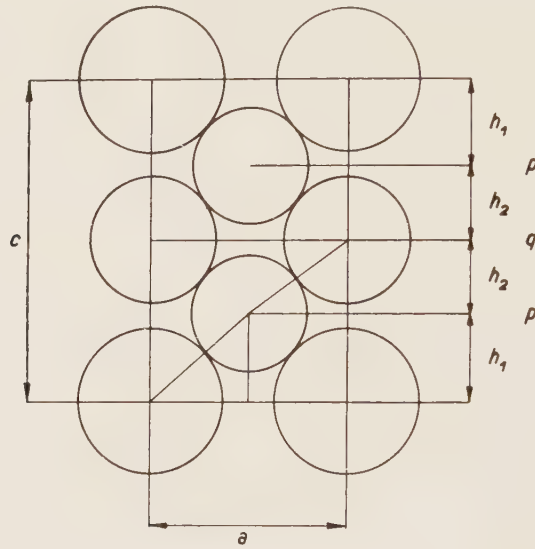


Fig. 20

1° considérons le modèle adopté jusqu'ici, dans lequel on a :

$$q = 1 \quad \text{et} \quad p = \frac{1}{6}.$$

Les formules précédentes donnent :

$$c = 7,49 \text{ \AA}, \quad u = 0,0152,$$

valeurs nettement inférieures à celles que nous avons obtenues. Ce résultat semble indiquer que la composition globale de la phase θ'' n'est pas $\text{Al}_2\text{-Cu}$, mais que la teneur en cuivre est plus faible. La formule (15) permet de calculer les intensités relatives des réflexions $(00\ l)$ pour cette valeur de u :

hkl	001	002	003	004	005	006
I calculée	100	30,6	12,0	600	90,4	21,0

Elles s'éloignent sensiblement des valeurs expérimentales;

2° pour une composition globale donnée de θ'' , p et q sont liés par la relation :

$$(16) \quad 2p + q = \text{const.} = q_0.$$

Dans ces conditions, on peut prendre pour variable indépendante q , et l'on constate qu'avec les valeurs numériques correspondant au cas des atomes Al et Cu les quantités h_1^2 et h_2^2 sont pratiquement fonctions linéaires de q . En développant les radicaux par la formule du binôme, les termes en q s'éliminent dans la somme $h_1 + h_2$, de sorte qu'en première approximation le paramètre c ne dépend que de la composition globale de θ'' .

En admettant pour la commodité du calcul que tout le cuivre est concentré dans la troisième couche, c'est-à-dire que $p = 0$, on peut calculer pour chaque valeur

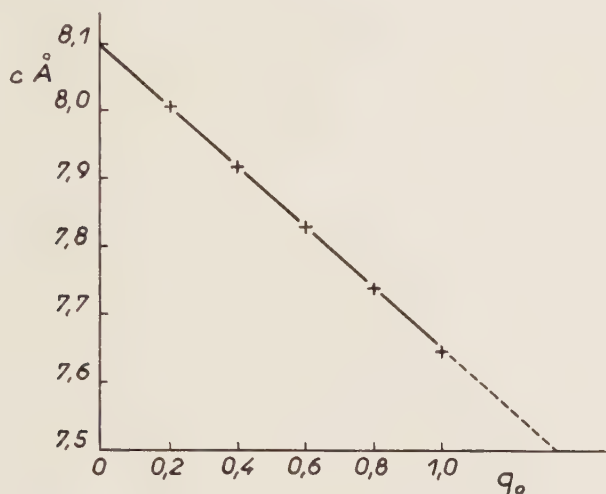


Fig. 21

$q = q_0$ le paramètre c correspondant. La courbe obtenue est représentée *figure 21*, c'est évidemment une droite. Elle montre que pour θ'' obtenu à 150° après réversion, de paramètre $c = 7,76 \text{ \AA}$, on a $q_0 = 0,76$, tandis que pour θ'' obtenu à 200° , pour lequel $c = 7,63 \text{ \AA}$, on a $q_0 = 1,05$. Dans chacun de ces deux cas, nous avons calculé, pour différentes valeurs de q , le paramètre u , ce qui permet d'obtenir, au moyen de la formule (15), les intensités relatives des réflexions (00 l). Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-après (p. 24).

En les comparant aux valeurs expérimentales, on constate que les modèles qui donnent la meilleure approximation sont :

1° ceux comprenant trois plans mixtes également chargés en cuivre, c'est-à-dire tels que $p = q$;

2° ceux dans lesquels le plan central est très riche en cuivre, tandis que les plans intermédiaires n'en contiennent que peu ou pas du tout. C'est dans cette catégorie que se range le modèle proposé récemment par GEROLD (1954).

Phase θ'' ($q_0 = 0,76$)

$q =$	0,76	0,57	0,38	0,253	0,19
$p =$	0	0,095	0,19	0,253	0,285
$4 u =$	0,0443	0,0320	0,0209	0,0144	0,0106
hkl	Intensités calculées				
001.....	100	100	100	100	100
002.....	69,6	30,2	0,02	62,9	245
003.....	18,7	16,8	14,2	10,9	10,2
004.....	870	1 530	3 380	7 460	13 000
005.....	79,9	84,6	89,7	95,7	94,2
006.....	32,3	15,2	0,09	19,3	85,8
Paramètre c (Å).....	7,756	7,764	7,766	7,764	7,758

Phase θ'' ($q_0 = 1,05$)

$q =$	1,00	0,80	0,60	0,40	0,35	0,20
$p =$	0,025	0,125	0,225	0,325	0,35	0,425
$4 u =$	0,0588	0,0469	0,0341	0,0243	0,0204	0,0170
hkl	Intensités calculées					
001	100	100	100	100	100	100
002	62,4	32,5	4,5	21,2	58,6	540
003	17,9	13,9	11,7	8,0	7,8	0,4
004	565	882	1 520	3 270	4 390	11 300
005	79,4	86,2	92,3	100	106	138
006	33,3	18,4	4,1	5,3	17,8	189
Paramètre c (Å)	7,632	7,634	7,640	7,638	7,632	7,636

Il correspond à $q = 1$ et $p = 0$, ce qui donne $u = 0,013$, et les intensités relatives calculées sont :

hkl	001	002	003	004	005	006
I calculée	100	71,9	23,0	586	74,0	34,2

Il est facile de choisir entre ces modèles en considérant la réflexion (004). Elle est située très près de la tache (200) de la matrice, de sorte que son intensité n'est pas mesurable, mais on se rend compte qu'elle est du même ordre que celle de (001). Comme le facteur de correction est 4,3, l'intensité corrigée est de l'ordre de 430, donc difficilement comparable aux valeurs très élevées correspondant au modèle $p = q$. Le second modèle est donc le plus vraisemblable, mais l'accord entre l'expérience n'est guère meilleur qu'avec le modèle de GUINIER.

F. — Remarques sur la structure de θ'' .

Ainsi, ni le modèle de GUINIER, ni ceux que l'on peut construire en se basant sur une étude géométrique de l'édifice atomique ne donnent une image satisfaisante de la structure de θ'' . Les mesures d'intensité elles-mêmes semblent pourtant hors de cause, car la dispersion obtenue entre différentes déterminations est faible, donc les erreurs accidentelles sont petites. Il est toutefois possible qu'un désaccord aussi persistant puisse s'expliquer par des erreurs systématiques comme les phénomènes d'extinction primaire ou secondaire, dont il est pratiquement impossible de tenir compte.

Il est donc difficile de donner un schéma précis de la structure de θ'' . Les considérations géométriques précédentes conduisent cependant à penser que, dans le cas de θ'' obtenu à 200° par exemple, un modèle assez vraisemblable est celui qui comprend un plan central d'atomes Cu et deux plans intermédiaires mixtes pauvres en cuivre. Ce modèle se place entre ceux de GEROLD et de GUINIER. Il est de plus probable que la composition globale de θ'' et la répartition du cuivre varient avec la température.

Nous avons d'autre part évalué l'épaisseur des plaquettes θ'' en appliquant à la tache (001) la formule de SCHERRER, valable pour une lamelle cristalline parallèle aux plans réticulaires considérés, et oscillant autour de la position de réflexion sur ces plans :

$$(17) \quad h = \frac{0,89 \lambda}{(b - b_0) \cos \theta},$$

h est l'épaisseur de la plaquette, θ l'angle de BRAGG, b la largeur à mi-intensité de la tache, b_0 celle donnée par un cristallite beaucoup plus épais dans les mêmes conditions. Comme la réflexion (001) est située près du centre, l'influence des imperfections de structure est certainement faible.

Le calcul donne $h = 25 \text{ \AA}$ pour θ'' obtenu à 150° après réversion, $75 \text{ \AA}$ pour θ'' obtenu à 200° . La première valeur correspond bien à celle indiquée récemment par CASTAING et LENOIR (1954) : l'étude directe au microscope électronique d'un échantillon

extrêmement mince leur a permis de mettre en évidence la phase θ'' . Jusqu'ici elle n'avait jamais été identifiée avec certitude, bien que la présence de points blancs sur les micrographies obtenues par le procédé de la peau d'oxyde semble être en relation avec l'existence de la phase θ'' (CASTAING et GUINIER, 1949; SAULNIER et SYRE, 1952). Il est probable que plus les plaquettes sont épaisses, plus la phase θ'' échappe à l'influence de la matrice. On pourrait ainsi expliquer la variation du paramètre c , mais notre étude montre que ce n'est probablement pas le seul facteur en jeu.

7. — LA PHASE INTERMÉDIAIRE $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta'$

On observe cette phase aux températures comprises entre 150° et 400° . Au-dessus de 200° elle se produit directement, au-dessous elle apparaît au cours du développement de θ'' . Sa structure est analogue à celle de la fluorine, mais avec une maille quadratique (*fig.* 22). D'après PRESTON (1940) les paramètres sont $a = 5,72 \text{ \AA}$ et $c = 5,81 \text{ \AA}$, d'où $\frac{c}{a} = 1,016$. La phase θ' est visible au microscope électronique, et même au microscope optique lorsqu'elle est obtenue à température élevée. Les précipités ont la forme de plaquettes orientées, parallèles aux plans (100) de la matrice, et donnent, sur les micrographies, l'aspect d'une structure de WIDMANSTÄTTEN. L'épitaxie est facile, car les plans (001) de θ' ont même structure que les plans (100) de l'aluminium, leurs axes faisant entre eux un angle de $\frac{\pi}{4}$.

A. — Recherche théorique des réflexions éteintes.

Dans la structure proposée par PRESTON, les coordonnées réduites des atomes du motif cristallin sont :

$$\begin{array}{lcl} \text{atomes Al} & \left\{ \begin{array}{l} 000 \\ 1 \ 1 \ 1 \\ 2 \ 2 \ 2 \\ \frac{1}{2}, 0, 0 \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \end{array} \right. & \begin{array}{l} \text{et} \quad \curvearrowright \\ \\ \text{et} \quad \curvearrowright \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{lcl} \text{atomes Cu} & \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \end{array} \right. & \begin{array}{l} \\ \text{et} \quad \curvearrowright \end{array} \end{array}$$

Le facteur de structure de la maille peut s'écrire :

$$(18) \quad F_{hkl} = f_A \Phi_A + f_C \Phi_C,$$

et l'on obtient après réduction :

$$(19) \quad \Phi_A = 1 + \cos(h + k + l) \pi + \Sigma \cos h \pi \curvearrowright + \Sigma \cos(h + k) \pi \curvearrowright;$$

$$(20) \quad \Phi_C = e^{i(h+k+l)\frac{\pi}{2}} [1 + \Sigma \cos(h + k) \pi \curvearrowright];$$

ou :

$$(21) \quad \Phi_c = \cos (h + k + l) \frac{\pi}{2} + \Sigma \cos [3 (h + k) + l] \frac{\pi}{2} \curvearrowright \\ + i \left\{ \sin (h + k + l) \frac{\pi}{2} + \Sigma \sin [3 (h + k) + l] \frac{\pi}{2} \curvearrowright \right\}.$$

1° EXTINCTIONS DUES UNIQUEMENT A LA POSITION DES ATOMES.

Elles sont obtenues en annulant simultanément Φ_A et Φ_C .

La discussion conduit au résultat suivant : sont éteintes les réflexions pour lesquelles un ou deux des indices hkl sont impairs.

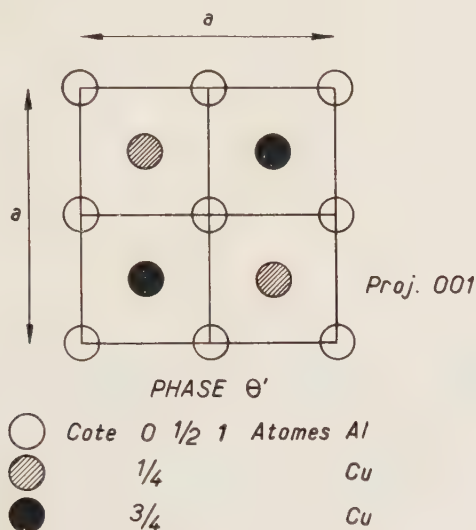


Fig. 22

2° EXTINCTIONS DUES AUX VALEURS PARTICULIÈRES DES FACTEURS DE DIFFUSION.

En effet, d'après les valeurs f_A et f_C calculées à propos de θ'' on a en première approximation $f_C = 2 f_A$, d'où :

$$(22) \quad F_{hkl} = f_A [\Phi_A + 2 \Phi_C].$$

La discussion montre qu'en dehors du cas déjà prévu où Φ_A et Φ_C s'annulent simultanément, F_{hkl} est nul lorsque les trois indices hkl sont pairs et vérifient la relation $h + k + l = \text{mult. } 4 + 2$.

Remarquons que cette extinction n'est pas rigoureuse.

B. — Diagramme Debye-Scherrer de la phase θ' .

En utilisant les paramètres indiqués par PRESTON, on calcule aisément les distances réticulaires correspondant aux valeurs successives des indices hkl , en éliminant les raies éteintes (voir tableau ci-dessous). Cela nous servira à identifier les raies

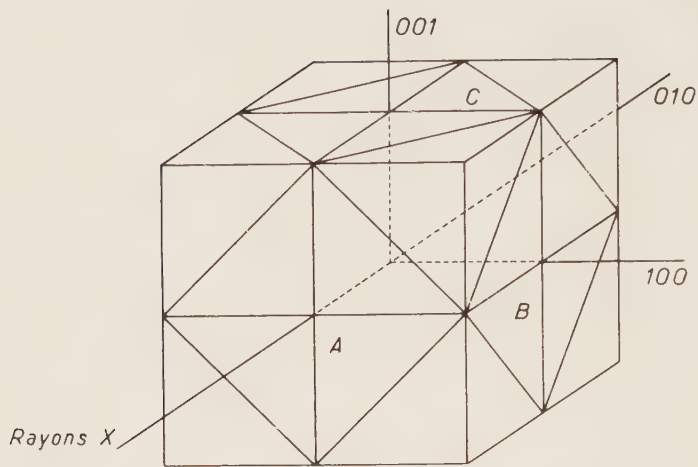


Fig. 24



Fig. 23. — Phase 0'

de la phase θ' sur les diagrammes DEBYE-SCHERRER. En général les raies sont assez larges et ne se prêtent pas à des mesures précises.

Phase θ'

INDICES hkl	d (Å)	INDICES hkl	d (Å)
111	3,321	313	1,323
202	2,039	331	1,314
220	2,023	224	1,180
113	1,748	422	1,168
311	1,727	115	1,117
004	1,453	333	1,107
400	1,430	511	1,102

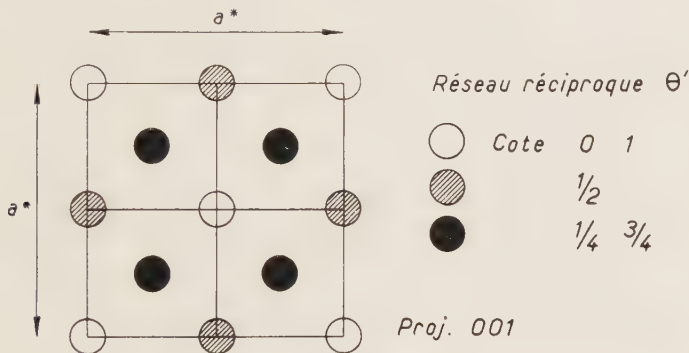


Fig. 25

C. — Diagramme de cristal oscillant de la phase θ' .

Nous avons effectué un diagramme de cristal oscillant avec un échantillon trempé à l'huile et revenu 48 h à 250° (fig. 23). La position du cristal par rapport à la sphère d'EWALD est indiquée figure 6, et le tube fonctionnait sous tension réduite. Le diagramme est assez complexe car, comme pour la phase θ'' , dans un cristal de solution solide apparaissent trois familles de plaquettes θ' (fig. 24). Les taches des familles A et B sont situées sur les mêmes strates que les taches de la matrice, ce qui prouve bien que la période d'identité le long des rangées (110) de la phase θ' est très voisine du paramètre de l'aluminium, soit 4,05 Å, et donne, pour le paramètre a de θ' , la valeur $4,05 \sqrt{2} = 5,73$ Å.

L'identification des différentes réflexions se fait aisément au moyen de la construction d'EWALD. Le réseau réciproque de θ' a une maille quadratique dont la structure, déterminée en tenant compte des règles d'extinction énoncées plus haut, est représentée figure 25. En utilisant les projections de ce réseau sur les plans (110) et (001) nous avons ainsi pu définir les indices de toutes les taches du diagramme ci-dessus, à quelques exceptions près dont nous allons parler.

D. — Réflexions supplémentaires observées.

1° RÉFLEXIONS TELLES QUE $h + k + l = \text{mult. } 4 + 2$.

C'est le cas des taches T_1 , T_2 et T_3 , auxquelles on peut attribuer respectivement les indices (020) A, (002) B et (222) C. Elles existent sur tous les diagrammes de θ' , et cela est normal car la relation $f_c = 2 f_A$ qui conduit à l'extinction de ces réflexions n'est qu'approchée. Mais GUINIER (1942) ainsi que récemment SILCOCK, HEAL et HARDY (1954) ont signalé que l'intensité effective de ces taches est nettement supérieure à celle donnée par le calcul, le rapport étant 30 selon GUINIER, 10 selon HARDY.

Nous avons cherché à vérifier ce rapport en comparant les taches (002) et (004). Les facteurs de structure correspondants s'écrivent (formule 18) :

$$(23) \quad F_{002} = 8 f_A - 4 f_C;$$

$$(24) \quad F_{004} = 8 f_A + 4 f_C.$$

Or les facteurs de diffusion, corrigés de l'effet d'agitation thermique à 20°, sont :

hkl	f_A	f_C
002	9,5	22,7
004	7,2	16,4

On en déduit :

$$\left[\frac{F_{002}}{F_{004}} \right]^2 = 0,0144.$$

La valeur expérimentale du rapport des intensités des taches (002) et (004) a été déterminée en prenant la moyenne de plusieurs diagrammes obtenus avec le même échantillon, on trouve :

$$\left[\frac{I_{002}}{I_{004}} \right]_{\text{mesuré}} = 0,130.$$

Mais, pour comparer cette valeur à celle fournie par le calcul, il faut la corriger de l'absorption dans l'échantillon et du facteur de polarisation et de LORENTZ, ce qui conduit à :

$$\left[\frac{I_{002}}{I_{004}} \right]_{\text{corrigé}} = 0,059.$$

En définitive, on voit que l'expérience donne une valeur environ quatre fois supérieure au rapport théorique.

La correction d'absorption se fait à l'aide de la formule suivante, donnant le facteur d'affaiblissement A du rayonnement diffracté :

$$(25) \quad A = \frac{e^{-\mu \rho \frac{h}{\sin \beta}} - e^{-\mu \rho \frac{h}{\sin \alpha}}}{\mu \rho \left(1 - \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)},$$

α et β désignant les angles que font respectivement les faisceaux incident et diffracté avec l'échantillon;

μ le coefficient massique d'absorption de l'échantillon;

ρ sa masse spécifique et h son épaisseur.

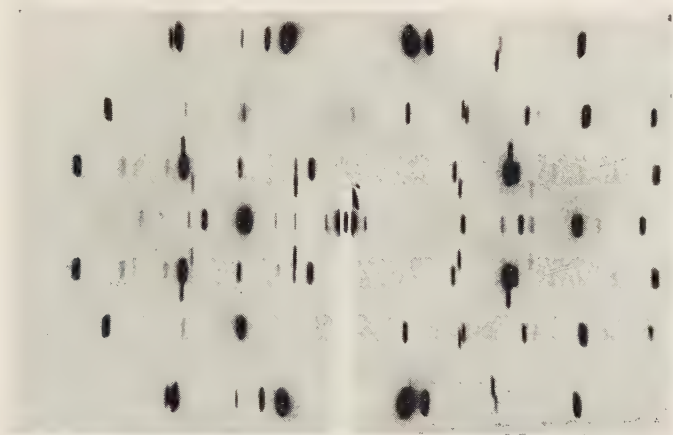


Fig. 26

2° RÉFLEXION ANORMALE OBSERVÉE PRÈS DU CENTRE.

Son existence a été signalée par GUINIER (1942) et confirmée récemment par SILCOCK, HEAL et HARDY (1954). Par contre GEROLD (1954) ne l'a jamais observée. GUINIER fixe la distance réticulaire correspondante à $10,1 \pm 0,5 \text{ \AA}$, HARDY indique $10,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$.

Nous avons obtenu cette réflexion dans des circonstances très diverses. La *figure 26* montre, par exemple, le diagramme de cristal oscillant effectué sur un échantillon trempé à l'huile et revenu 98 h à 200° : on voit nettement les deux taches T_4 et T'_4 symétriques par rapport au centre. Nos mesures donnent la valeur $10,3 \text{ \AA}$, probablement exacte à $\pm 0,1 \text{ \AA}$ près. Sur les nombreux diagrammes effectués au cours de ce travail, nous avons pu rassembler les observations suivantes :

a) l'apparition de cette réflexion est liée au développement de θ' , mais si la présence de cette phase est une condition nécessaire, ce n'est pas une condition suffisante;

b) cette réflexion se produit aussi bien après trempe à l'huile qu'après trempe à l'eau, à des températures de revenu comprises entre 175° et 400° , et même à 150° avec

des échantillons écrouis après trempe par laminage de 1,5 et 5 %, mais les taches sont alors moins nettes;

c) dans un même échantillon, ayant subi un traitement donné, l'intensité de la réflexion varie avec le point examiné : elle peut être très grande, puis extrêmement faible à quelques millimètres de distance.

Il n'est pas possible de dégager de ces observations une règle précise, mais il semble certain que l'existence de la réflexion à $10,3 \text{ \AA}$ soit liée à un état très localisé de l'échantillon, peut-être la perfection de son réseau.

L'explication cristallographique du phénomène est probablement celle indiquée par GUINIER, en tout cas personne n'en a proposé d'autre. La réflexion près du centre serait due à une modulation du réseau de θ' par celui de la matrice dans la direction $[001]$, faisant apparaître une période de $10,3 \text{ \AA}$. L'irrégularité produite par l'interaction des plans (001) étant à peu près sinusoïdale, seul le premier ordre de diffraction a une intensité notable.

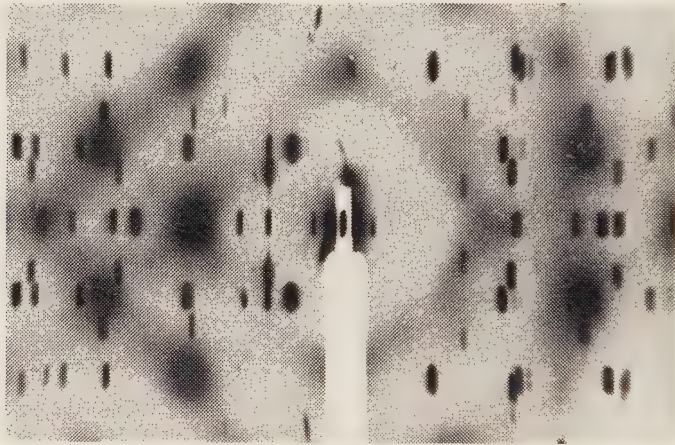


Fig. 27

3° DIFFUSIONS ANORMALES.

Si l'on examine des diagrammes très intenses, on constate l'existence de trainées fines et longues, parallèles à l'axe $[001]$ de la matrice, et issues :

- de la tache (200) de la matrice, qui coïncide avec (220) C de θ' ;
- de la tache (111) C de θ' .

La figure 27 montre ces diffusions sur un diagramme obtenu avec le même échantillon que figure 23, mais sous tension normale.

Ces diffusions ont également été signalées par HARDY et elles s'identifient probablement avec celles décrites par GEROLD, qui les appelle « trainées de durcissement à chaud ».

Leur présence peut s'expliquer par des irrégularités dans l'arrangement des plans (001) de la phase θ' , provoquées par la cohérence entre cette phase et la matrice dans des domaines de très faible épaisseur.

La traînée issue de la tache (111) C de θ' est également visible sur les diagrammes de θ'' obtenus à 150° après réversion. L'alliage contient alors un peu de phase θ' et la traînée est sensiblement aussi fine que précédemment. Mais plusieurs observations, en particulier l'existence des taches T et T', *figure 16*, semblent indiquer que des traînées plus larges sont issues de certaines taches de θ'' . Cette phase présente donc probablement des défauts analogues à ceux de θ' , dûs aux tensions de cohérence.

E. — Remarques sur la structure de θ' .

L'existence de ces diffusions, ainsi que celle des taches à $10,3 \text{ \AA}$, n'infirmen en rien la validité de la structure proposée par PRESTON. Par contre, l'intensité anormalement élevée des taches telles que $h + k + l = 4n + 2$ s'explique probablement par des désordres dans la répartition des atomes Al et Cu, qui ne serait pas partout exactement conforme au schéma indiqué. Ces défauts sont permanents, tandis que les irrégularités précédentes semblent accidentelles. On peut toutefois considérer que la structure proposée par PRESTON constitue une très bonne approximation.

8. — LA PHASE D'ÉQUILIBRE $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta$

On observe cette phase aux températures supérieures à 300° . D'après BRADLEY et JONES (1933) sa maille est quadratique, avec comme paramètres $a = 6,066 \text{ \AA}$ et $c = 4,874 \text{ \AA}$, d'où $\frac{c}{a} = 0,8034$ (*fig. 28*).

Cette phase est visible au microscope optique. Les précipités sont en général de forme quelconque, sans orientation définie.

A. — Recherche théorique des réflexions éteintes.

Dans la structure proposée par BRADLEY et JONES, les coordonnées réduites des atomes du motif cristallin sont, en faisant l'approximation $u = 0,160 \neq \frac{1}{6}$:

$$\begin{array}{l} \text{atomes Al} \dots\dots \left\{ \begin{array}{llll} 1 \ 4 \ 1 & 2 \ 1 \ 1 & 5 \ 2 \ 1 & 4 \ 5 \ 1 \\ 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' \\ 4 \ 1 \ 3 & 1 \ 2 \ 3 & 2 \ 5 \ 3 & 5 \ 4 \ 3 \\ 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' & 6 \ 6 \ 4' \end{array} \right. ; \\ \text{atomes Cu} \dots\dots 0 \ 0 \ 0, \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2}, \quad \frac{1 \ 1 \ 1}{2}, \quad \frac{1 \ 1}{2} \ 0. \end{array}$$

Comme dans le cas de θ' on peut écrire pour le facteur de structure de la maille :

$$(26) \quad F_{hkl} = f_A \Phi_A + f_C \Phi_C \neq f_A [\Phi_A + 2 \Phi_C].$$

L'expression de Φ_C est ici relativement simple :

$$(27) \quad \Phi_C = 1 + \cos l \pi + \cos (h + k) \pi + \cos (h + k + l) \pi.$$

Celle de Φ_A est assez compliquée, et l'on peut poser :

$$(28) \quad \Phi_A = e^{\frac{\pi i l}{2}} e^{\frac{\pi i (h+k)}{3}} \Phi'_A$$

avec :

$$(29) \quad \Phi'_A = \cos k \pi + e^{\frac{\pi i h}{3}} + \cos h \pi \cdot e^{\frac{\pi i (h+k)}{3}} + \cos (h+k) \pi \cdot e^{\frac{\pi i k}{3}} \\ + \cos l \pi \left\{ \cos h \pi + e^{\frac{\pi i k}{3}} + \cos k \pi \cdot e^{\frac{\pi i (h+k)}{3}} + \cos (h+k) \pi \cdot e^{\frac{\pi i h}{3}} \right\}.$$

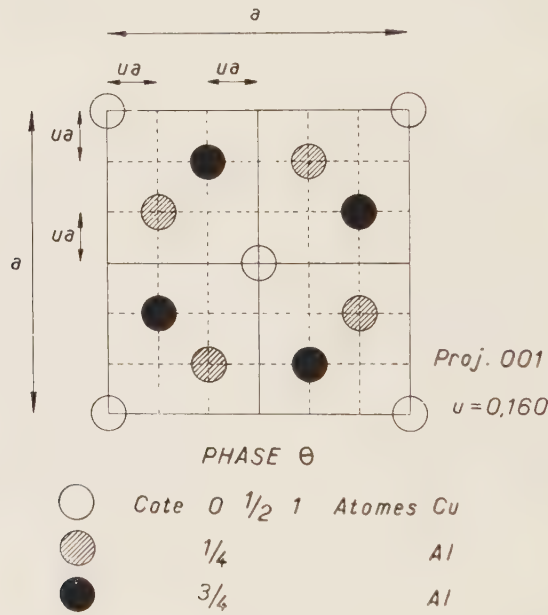


Fig. 28

Nous avons discuté systématiquement la valeur de Φ_A et examiné dans chaque cas ce que devient la somme $\Phi_A + 2 \Phi_C$.

Les conclusions sont les suivantes : il y a extinction si :

- (1) l pair . . . $h + k$ pair avec h et k mult. 3, à condition que :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } h \text{ et } k \text{ pairs} \quad l = 4p + 2, \\ \text{si } h \text{ et } k \text{ impairs } l = 4p; \end{array} \right.$
- (2) $h + k$ impair;
- (3) l impair . ($h + k$ pair;
- (4) ($h + k$ impair avec h ou k mult. 3.

BRADLEY et JONES indiquent comme conditions d'extinction :

a) $h + k + l$ impair, ce qui équivaut à nos conditions (2) et (3);

b) h ou l impair, ce qui équivaut à notre condition (4) avec h et k l'un impair, l'autre nul, le cas l'un pair l'autre nul faisant déjà partie de $h + k + l$ impair.

Comme dans le cas de θ' , on peut distinguer les extinctions dues uniquement à la position des atomes [conditions (2), (3) et (4)] et celles dues à la nature particulière de ces atomes [condition (1)]. De plus il faut remarquer qu'en raison des approximations faites sur la paramètre u et sur le rapport $\frac{f_c}{f_a}$, certaines extinctions correspondant aux conditions (1) et (4) ne sont pas rigoureuses.

B. — Diagramme Debye-Scherrer de la phase θ .

En utilisant les paramètres indiqués par BRADLEY et JONES, on calcule, comme dans le cas de θ' , les distances réticulaires correspondant aux raies successives (voir tableau ci-dessous). En général les raies obtenues sont très nettes.

Phase θ

INDICES hkl	d (Å)	INDICES hkl	d (Å)
110	4,290	411	1,409
200	3,033	123	1,394
211	2,371	420	1,357
220	2,145	402	1,288
112	2,119	332	1,233
310	1,919	004	1,218
202	1,900	510	1,189
222	1,610	422	1,185
400	1,516	114	1,172
312	1,507	024	1,130

C. — Diagramme de cristal oscillant de la phase θ .

Le diagramme donné par la phase θ apparaissant dans un cristal de solution solide dépend essentiellement du traitement subi par l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est refroidi lentement à partir de la température de mise en solution, la phase θ donne des raies continues, indiquant une orientation absolument quelconque des cristallites. Lorsque l'échantillon est vieilli entre 300 et 400° après trempe, la phase θ est obtenue en proportion variable à partir de la phase θ' et elle présente des orientations multiples. GUINIER (1942) a montré que ces orientations se

répartissent en quinze groupes. Le diagramme est alors complexe et la recherche des indices d'une réflexion ne peut guère se faire qu'en calculant la distance réticulaire correspondante. Ce travail est facilité par l'emploi d'un dispositif supprimant l'asymétrie du diagramme due à la hauteur du faisceau incident [GUINIER et GRAF (1952)].

9. — CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION

L'étude quantitative de la cinétique des différents stades de la précipitation permet de préciser les relations entre l'état structural de l'alliage et ses propriétés, et d'obtenir des renseignements sur le mécanisme des réactions qui entrent en jeu. Il est évidemment nécessaire de faire appel à une grandeur liée d'une manière simple et biunivoque à la proportion de chaque phase présente. C'est partiellement le cas du volume d'un échantillon, dont la variation au cours du vieillissement a pu être mesurée par WASSERMANN et LANKES grâce à un comparateur de précision (1950). Mais dans les intervalles de température où plusieurs phases coexistent, cette méthode ne permet d'observer qu'un effet global. De plus, les mesures sont très délicates à effectuer.

L'étude quantitative sûre et commode de la précipitation ne nous semble guère faisable qu'avec la méthode radiocristallographique, car les interférences correspondant aux différentes phases sont, en général, nettement distinctes. Nous avons examiné les cas suivants :

- cinétique de la précipitation après trempe;
- cinétique de la précipitation après réversion;
- influence d'un écrouissage après trempe sur la cinétique de la précipitation.

L'essentiel de nos résultats a été obtenu avec la méthode du cristal oscillant, déjà utilisée par GUINIER. Elle présente sur la méthode de LAUE l'avantage de donner des clichés plus simples et interprétables sans ambiguïté. Le souci d'avoir des échantillons maniables et des temps de pose courts nous a conduit à mettre au point un tube à anode tournante de molybdène. Dans le cas des alliages aluminium-cuivre, la diffusion centrale est suffisamment intense et étendue pour qu'il soit inutile d'avoir recours à des rayonnements de plus grande longueur d'onde. Quelques-unes de nos courbes de précipitation ont déjà été publiées par GUINIER (1952 *b*) et ces résultats ont incité HARDY à employer la même méthode.

APPAREILLAGE ET MÉTHODES CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION APRÈS TREMPÉ

1. — TUBE A ANODE TOURNANTE POUR LE RAYONNEMENT DU MOLYBDÈNE

A. — Description du tube.

Nous avons utilisé un tube démontable à anode tournante de la C.G.R., auquel nous avons apporté les modifications suivantes (*fig. 29*) :

1° le tube est monté horizontalement afin d'obtenir un foyer allongé verticalement. Le coude de raccord avec le groupe de pompage est muni d'une fenêtre en verre permettant de vérifier l'état de l'anode;

2° le tube est équipé avec une cathode polarisée afin d'avoir un foyer fin. La tension de polarisation de la cupule de concentration est donnée par un rhéostat de 20 k Ω ;

3° l'anode a été réalisée par la C.G.R. suivant nos indications. Le molybdène est sous forme d'une bague encastrée dans une pièce tronconique en cuivre (*fig. 30*). L'ensemble est obtenu en coulant sous vide du cuivre électrolytique dans un moule en graphite, aux parois duquel la bague est fixée par des tiges de molybdène. Le dépôt électrolytique de couches adhérentes et continues de molybdène est en effet un problème difficile à résoudre [KSYCKI et YNTEMA (1949)].

A notre connaissance, ce tube à anode tournante est le premier qui ait été monté pour le rayonnement du molybdène (¹).

B. — Alimentation du tube.

Le tube est alimenté par un générateur haute tension Tripharix de la C.G.R., modifié par l'adjonction de selfs régulatrices placées en série dans le circuit primaire des transformateurs. Un disjoncteur à maximum réglé sur 200 mA est inséré dans le

(1) Il a été présenté à l'Association Française de Cristallographie le 21 avril 1951.

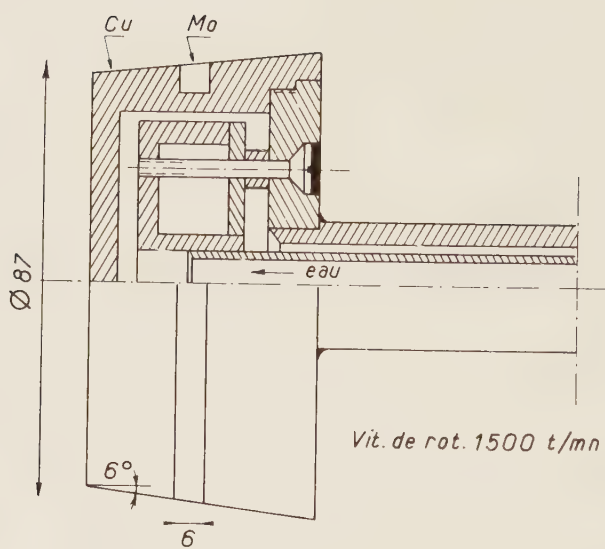


Fig. 30. — Anode tournante

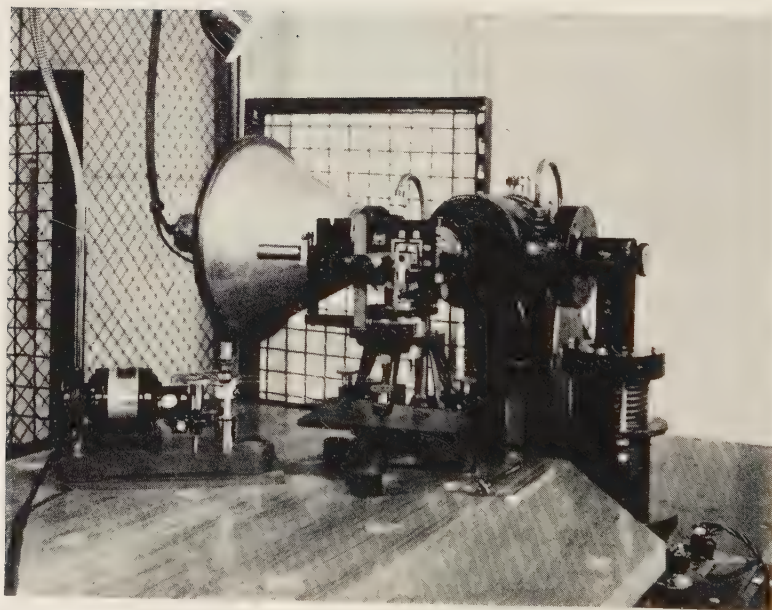


Fig. 29

circuit haute tension. La sécurité d'eau de refroidissement de l'anode commande automatiquement la rotation de cette dernière, et coupe la haute tension en cas de panne d'eau.

C. — Performances du tube.

Le tube fonctionne habituellement sous 40 kV avec un débit de 25 mA. Pour une tension de polarisation de 500 V, les dimensions apparentes du foyer sont alors $0,12 \times 1,2$ mm, ce qui correspond à une charge de 700 W/mm².

L'expérience montre que les temps de pose nécessaires avec un tube ordinaire à foyer fin sont divisés par un facteur de l'ordre de 6.

Ce tube est actuellement en service depuis trois ans, et la bague de molybdène est fortement gravée par les électrons. Il ne semble guère possible d'augmenter le débit du tube au delà de 35 mA sans accélérer notablement l'altération de l'anode. Nous l'utilisons souvent à 30 mA sous 45 kV, ce qui donne une charge voisine de 1 kW/mm².

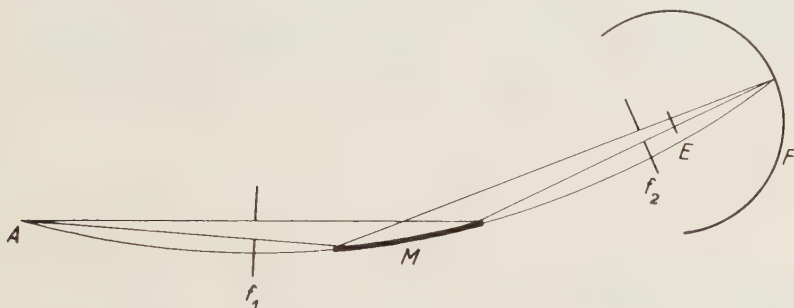


Fig. 31

2. — CHAMBRE A MONOCHROMATEUR POUR DIAGRAMMES DE CRISTAL OSCILLANT

Étant donné que les échantillons sont en général des plaquettes, on ne peut guère espérer enregistrer par transmission des raies correspondant à des angles de BRAGG supérieurs à 30°. On peut alors se contenter d'utiliser une chambre cylindrique avec échantillon central, le rayonnement issu du monochromateur étant focalisé sur le film après traversée de l'échantillon (*fig. 31*). On obtient ainsi une finesse satisfaisante pour les premières raies.

Le monochromateur est une lame de quartz taillée à $R = 1\,200$ mm et courbée à $R = 600$ mm. Il est orienté de manière à sélectionner les radiations $K\alpha$. Le support est étudié pour présenter un encombrement minimum, car la distance frontale du tube à anode tournante est assez grande.

La chambre elle-même est un dictyographe C.G.R. modifié (*fig. 32 et 33*). Le faisceau est limité près de l'échantillon par un système de deux fentes réglables perpendiculaires. Le piège à radiations est amovible et vient s'emmancher dans une douille fixée sur le socle. Un mécanisme à came permet d'animer l'échantillon d'un mouvement

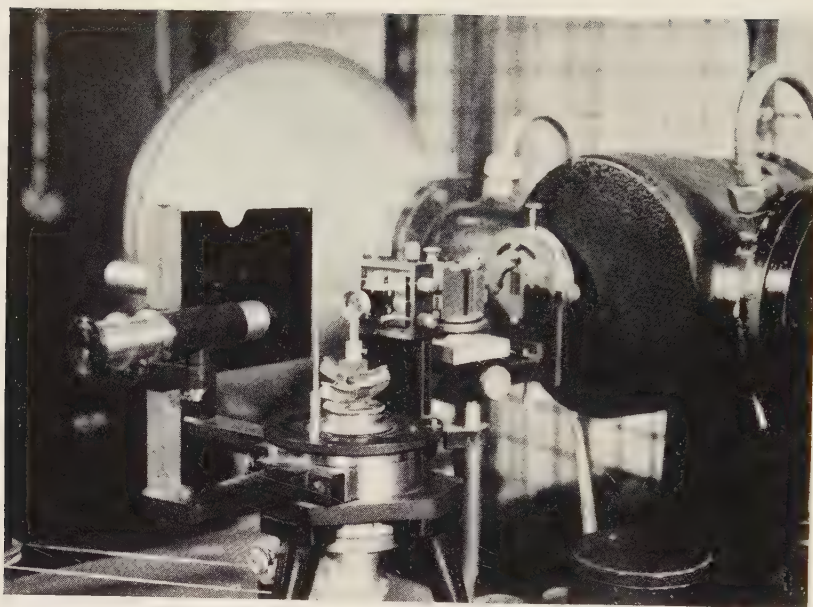


Fig. 32

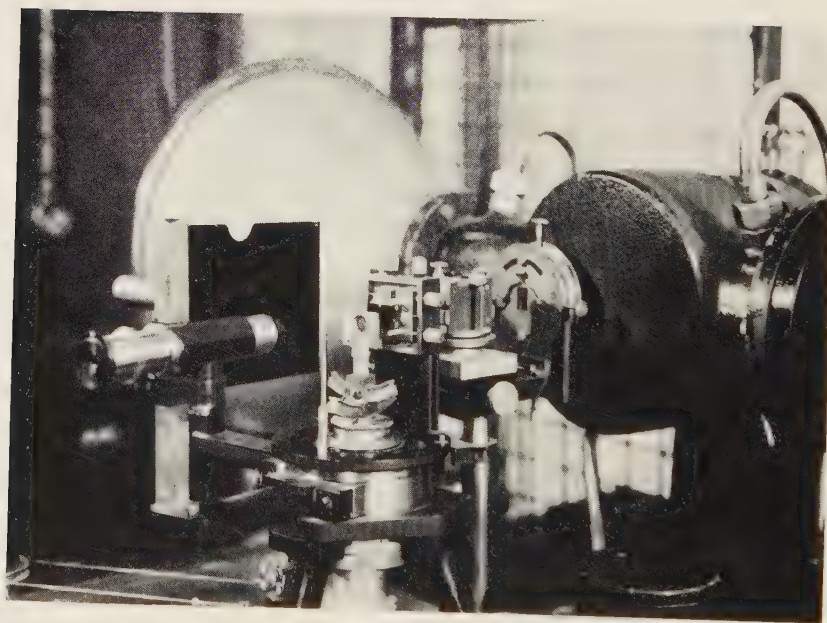


Fig. 33

d'oscillation, dont l'amplitude totale est généralement 22° . Le porte-film cylindrique a été réduit à 180° environ. La chambre peut également recevoir un porte-film plan. Divers porte-échantillons s'adaptent sur la chambre, en particulier une tête goniométrique C.G.R.

Le moteur commandant la rotation de l'anode provoque des vibrations, de sorte que nous n'avons pu fixer le monochromateur directement sur le tube.

L'ensemble de la chambre à monochromateur est disposé sur une lourde table dont le plateau avance en porte-à-faux au-dessus du bâti des pompes.

3. — TECHNIQUES COMPLÉMENTAIRES

Dans le cas des phases θ' et θ nous avons parfois eu recours à la méthode plus simple des diagrammes DEBYE-SCHERRER. Ceux-ci ont été effectués sur une chambre focalisante à monochromateur du type, maintenant courant, décrit par GUINIER, montée devant un tube à foyer fin et anode cuivre.

Quelques micrographies électroniques, obtenues suivant le procédé de la peau d'oxyde avec un microscope RCA, nous ont apporté des renseignements sur la répartition et la taille des précipités θ' .

L'évolution de la solution solide a été suivie au moyen de diagrammes DEBYE-SCHERRER en retour, effectués sur une chambre plane de précision.

Enfin, nous avons été amenés à faire quelques essais de dureté, à l'aide d'une machine O.N.E.R.A. à mise en charge directe, munie d'une bille de diamètre 2,5 mm, sous une charge de 31,250 kg. Les lectures sont faites sur un appareil Dia-Testor.

4. - PRÉPARATION ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

A. — Élaboration de l'alliage.

L'alliage étudié est obtenu avec des métaux de haute pureté. L'aluminium utilisé est un raffiné à 99,99 %, dont l'analyse est la suivante :

Cu 0,0020, Fe 0,0005, Si 0,0015, Al 99,996 % par différence;

le cuivre est OFHC.

Il a d'abord été préparé un alliage-mère eutectique, contenant 33 % de cuivre. Partant de cet alliage-mère et de l'aluminium raffiné on a obtenu des lingots d'alliage à 4 % de cuivre, pesant de 1 à 2 kg, coulés en coquille d'aluminium (1).

Chaque lingot, d'épaisseur 17 mm, est découpé en blocs rectangulaires de 33×50 mm. Ces blocs subissent d'abord un recuit d'homogénéisation pendant

(1) Nos alliages ont été préparés par les soins de M. CALVET, que nous sommes heureux de remercier,

7 jours à 540°. Après écouissage de 1 mm à la fraiseuse, ils sont ensuite laminés en bandes par passes de 0,4 mm jusqu'à une épaisseur de 1 à 1,2 mm. Le laminage est effectué à l'aide d'un gros laminoir de précision, dont les cylindres ont pour diamètre 250 mm, la vitesse linéaire étant de 2,10 m/mn, ce qui permet d'obtenir un excellent état de surface.

B. — Préparation des monocristaux.

Les monocristaux ont été obtenus par la méthode classique de l'écrouissage critique. Afin d'avoir des échantillons bien plans, l'écrouissage a été effectué par traction. Les bandes laminées sont découpées en éprouvettes rectangulaires de 25 × 150 mm. Après traitement de mise en solution et trempe, ces éprouvettes sont étirées d'environ 2 %, puis soumises à une montée thermique lente entre 400° et 540°, à raison de 4°/h, suivie d'un maintien pendant 4 jours à 540°. Les éprouvettes sont décapées dans une solution de soude caustique à 10 % et attaquées au réactif de FLICK, qui met en évidence les joints de grains. Nous avons ainsi pu obtenir de nombreux monocristaux, dont l'aire atteignait plusieurs centimètres carrés.

C. — Choix des échantillons.

Pour entreprendre l'étude projetée, il est nécessaire d'avoir des plaquettes monocristallines sensiblement parallèles aux plans (100) de l'aluminium. Étant donné que dans le système cubique la multiplicité des plans (100) est 6 et celle des plans (110) 12, cette dernière orientation est très fréquente. Elle convient toutefois moins bien que la première, car elle donne des diagrammes plus difficiles à interpréter.

Nous avons employé deux sortes d'échantillons :

1° lorsque les monocristaux sont relativement petits, on y découpe un disque de diamètre 8 mm, que l'on serre dans un support en acier inoxydable, réalisé en deux parties se vissant l'une dans l'autre. Ce support vient se fixer dans un porte-échantillon adaptable sur la tête goniométrique (*fig. 32 et 34*). Il porte une graduation permettant un premier réglage angulaire de 45° en 45°. Le réglage complémentaire est effectué à l'aide d'une des glissières circulaires de la tête goniométrique. La seconde glissière permet l'orientation autour d'un axe normal au précédent. Enfin, le réglage autour de l'axe vertical se fait en décalant la partie mobile de la chambre.

Tous les traitements thermiques sont faits sur l'échantillon monté dans son support. La présence de ce dernier ralentit la vitesse de trempe, mais rend la manipulation de l'échantillon très commode;

2° lorsque les monocristaux sont suffisamment grands, on y découpe un échantillon rectangulaire de 15 × 24 mm. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que le rectangle soit entièrement monocristallin. L'échantillon vient se fixer dans un porte-échantillon adaptable sur la tête goniométrique (*fig. 33 et 34*). Ici l'amplitude du premier réglage est limitée et il est nécessaire de choisir les axes du rectangle de manière à rendre ce réglage possible. Les échantillons de cette forme nous ont surtout servi pour l'étude de l'écrouissage. Ils ont mêmes dimensions que les éprouvettes employées pour les essais de dureté.

Dans tous les cas, l'épaisseur des monocristaux est amenée à une valeur convenable par polissage mécanique, suivi d'un polissage électrolytique dans un bain sulfo-phospho-chromique. L'épaisseur optimum est donnée par la relation $\mu \rho a = 1$, où μ est le coefficient massique d'absorption de l'échantillon, ρ sa masse spécifique et a son épaisseur. Dans le cas de l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre $\rho = 2,8 \text{ g/cm}^3$ et pour le rayonnement Mo K α on a $\mu = 7,05 \text{ C.G.S.}$, de sorte que $a \approx 0,5 \text{ mm}$. Mais on peut sans inconvénient majeur utiliser des échantillons plus épais, allant jusqu'à 1 mm.

D. — Traitements thermiques.

1° *Le traitement de mise en solution* est effectué dans un four Chevenard vertical réglé par tout ou veilleuse. Le contrôle de la température se fait au moyen d'un couple chromel-alumel et d'un potentiomètre. La trempe manuelle donnant difficilement des



Fig. 34

résultats fidèles, nous avons muni le bouchon supérieur d'une pince, retenant l'échantillon attaché au bout d'un fil de nickel de diamètre 0,08 mm. Pour tremper il suffit alors d'ouvrir le bas du four et de libérer le fil en appuyant sur la pince. L'échantillon tombe en chute libre dans le récipient de trempe. Le trajet dans l'air étant réduit à la partie comprise entre la sortie du four et la surface du liquide de trempe, que l'on a soin de maintenir à un niveau constant, l'échantillon se refroidit très peu durant sa chute et la trempe s'effectue toujours dans les mêmes conditions. Les liquides de trempe utilisés sont l'huile de colza et l'eau distillée, à la température ambiante;

2° *le traitement de revenu* est effectué dans des thermostats réglés au moyen de thermomètres à contacts ou de couples thermoélectriques. Aux températures inférieures à 150° les thermostats sont à bain d'huile, au-dessus ils sont à bain de sel fondu. Aux températures élevées, où les durées de traitement sont courtes, les bains liquides présentent sur les fours l'avantage d'une mise en température très rapide de l'échantillon. Un bain d'huile spécial à chauffage et refroidissement permet d'avoir une température stabilisée à 25° pour le vieillissement naturel. Dans tous les thermostats la régulation

est telle que les variations de température n'excèdent pas 1°. Un brassage énergique et constant du liquide assure l'uniformité de cette température dans tout le bain avec la même précision.

Le traitement de revenu est interrompu après des durées totales déterminées pour effectuer les diagrammes. L'emploi du tube à anode tournante permet de réduire à environ 20 mn chacun de ces séjours parasites à l'ambiante. Il est probable que, sauf peut-être au début des traitements à température inférieure à 200°, ces interruptions ne modifient pas notablement la cinétique du durcissement.

5. — DÉPOUILLEMENT PHOTOMÉTRIQUE DES DIAGRAMMES ET DOSAGE DES PHASES

Nous avons utilisé un microdensitomètre Vassy. Cet appareil donne directement la densité de noircissement du film en fonction de l'abscisse le long de la ligne d'exploration. Le coin photométrique est parfaitement linéaire, mais il n'est pas complètement neutre. Pour mesurer les densités en valeur absolue, il faudrait étalonner l'appareil avec la couche sensible même utilisée. Mais dans le cas actuel où nous faisons seulement des mesures comparatives, cet étalonnage n'est pas nécessaire. D'après le constructeur, à un déplacement du bras de 100 mm correspond une densité d'environ 0,8.

Au cours de toutes nos mesures, la fente calibrant le faisceau de mesure était réglée à 0,1 mm, ce qui correspond sur le film à une fente-image de largeur 0,01 mm. La longueur du spot sur le film est d'environ 0,6 mm. Le grandissement choisi était en général voisin de 10, et l'exploration se faisait à la vitesse minimum.

Plusieurs essais effectués sur le film Kodirex ont montré que, dans les conditions habituelles d'exposition et de traitement, la lustration reçue par le film est proportionnelle à la densité enregistrée au microdensitomètre. L'appareil permet donc d'évaluer correctement le rapport d'intensité des faisceaux de rayons X correspondant à deux taches ou deux raies d'un même film. Il suffit de les enregistrer dans les mêmes conditions et de mesurer au planimètre l'aire des surfaces limitées par les deux boucles obtenues. La difficulté majeure est de prolonger correctement sous chaque boucle la courbe du fond continu.

Pour une phase donnée, précipitant au cours d'un traitement isotherme, nous appellerons *taux de précipitation relatif* le rapport entre la masse de phase précipitée dans un volume donné d'alliage à l'instant t et la masse maximum de phase susceptible de précipiter dans le même volume, à la même température.

La masse de phase précipitée dans un volume donné irradié par des rayons X est proportionnelle à l'intensité des faisceaux diffractés par cette phase, à condition que l'intensité du faisceau incident reste constante. Comme il n'en est pas ainsi dans la pratique, il faut choisir une intensité de référence et considérer des rapports d'intensité. Ces rapports peuvent être déterminés avec une approximation suffisante à l'aide du microdensitomètre Vassy.

L'intensité de référence peut être celle d'une raie DEBYE-SCHERRER donnée par une feuille de nickel microcristallisée, irradiée en même temps que l'échantillon. On

peut également enregistrer le faisceau direct, convenablement affaibli par une lamelle d'argent, mais la présence de l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ en proportion variable avec l'état de propriété de l'anode fausse complètement les mesures. Il faudrait travailler sous tension réduite, de manière à ne pas exciter cet harmonique, ce qui allonge notablement les poses et ne peut se faire qu'exceptionnellement. On peut enfin penser à choisir plus simplement l'intensité d'une réflexion donnée par la matrice. Ici on rencontre toutefois une difficulté.

HENGSTENBERG et WASSERMANN (1931) ont signalé que l'intensité des raies de la matrice augmente au cours du vieillissement naturel, de 1,3 à 3,6 % suivant les indices. Une variation analogue se produit probablement aux températures plus élevées, où elle provient d'une part du changement de composition de la solution solide, d'autre part du fait que certaines réflexions de la matrice et des phases précipitées se superposent. On constate en effet que dans les diagrammes de cristal oscillant les taches de la zone (001) de l'aluminium coïncident toutes avec des taches de θ'' ou θ' . On a donc intérêt à choisir des réflexions n'appartenant pas à cette zone, c'est-à-dire qui ne sont pas sur la ligne équatoriale. L'erreur introduite est alors suffisamment faible pour être négligeable. Soient donc A l'aire de la boucle correspondant à l'enregistrement au microdensitomètre de la réflexion choisie pour la phase, A_0 celle de la réflexion de référence. Le taux de précipitation est proportionnel au rapport $r = \frac{A}{A_0}$. Si R est la valeur maximum de ce rapport à la température considérée, le taux relatif est $x = \frac{r}{R}$.

Pour un échantillon donné, la valeur de R varie avec la température. On est souvent conduit, à la fin d'une série d'expériences effectuée à la température t , à para-cher la précipitation de la phase étudiée en effectuant un traitement complémentaire à une température t' supérieure à t . Le rapport R' obtenu est alors inférieur à R en raison de la solubilité croissante du cuivre dans l'aluminium avec la température. Il est facile d'en déduire R en utilisant le tableau donnant la masse m du composé Al_2-Cu précipité à l'équilibre aux différentes températures (chapitre 1, § 2) :

$$R = R' \frac{m}{m'}.$$

En général, nous avons choisi les traitements complémentaires suivants :

- 48 h à 250° pour la phase θ' , et
- 24 h à 350° ou 3 h à 400° pour la phase θ .

Mais pour un même échantillon à une même température, nous avons constaté que l'on n'obtient pas toujours la même valeur pour R. Cela est dû à ce que la précipitation ne se produit pas strictement dans les mêmes conditions; en particulier, l'état du réseau cristallin de la matrice évolue et, à un moment donné, l'échantillon devient inutilisable car il est entièrement polygonisé.

La précision atteinte dans les dosages ainsi effectués dépend de nombreux facteurs, dont l'étude détaillée n'offre qu'un intérêt relatif. Les erreurs systématiques proviennent surtout du choix des intensités de référence. Les erreurs accidentelles s'introduisent en grande partie au moment de l'enregistrement microdensitométrique, car

les taches ou les raies ne sont pas toujours bien uniformes, et lorsqu'on trace le fond continu. En faisant des mesures répétées sur une même série de diagrammes, les écarts par rapport aux valeurs moyennes dépassent rarement 5 % pour des taux de précipitation supérieurs à 30 %. On peut donc penser que la précision obtenue est de l'ordre de 5 à 10 %.

6. — CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION DE LA PHASE θ' A 250°

L'échantillon est un monocristal serré dans un support en acier inoxydable. Après un séjour de 18 h à 537°, il est *trempe* à l'huile puis vieilli dans un bain de sel à 250°. Avant chaque diagramme, le vieillissement est interrompu par un refroidissement à l'eau.

On observe uniquement la formation de la phase θ' , dont les taches apparaissent dès 1 h à 250°, et la précipitation est pratiquement complète après 27 h.

Les réflexions étudiées sont les suivantes :

— pour la phase θ' la tache (111) C au début du vieillissement, puis la tache (004) B;

— la tache (620) de la matrice sert de référence d'intensité. Le tableau ci-joint donne les résultats obtenus et la courbe est représentée *figure 35*.

D'après WERT (1949) on obtient une expression mathématique satisfaisante du taux de précipitation x en fonction du temps t en écrivant :

$$(30) \quad x = 1 - e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n}$$

où n est une constante en relation avec la forme des particules précipitées et t_0 un paramètre dépendant de la température de revenu.

L'équation précédente peut se mettre sous la forme équivalente :

$$L \frac{1}{1-x} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n,$$

ou :

$$\log L \frac{1}{1-x} = n (\log t - \log t_0),$$

posons :

$$(31) \quad X = \log L \frac{1}{1-x} \quad u = \log t,$$

elle devient :

$$(32) \quad X = n (u - \log t_0).$$

La courbe ainsi transformée est donc une droite, de pente n et d'abscisse à l'origine $\log t_0$, ce qui donne une méthode graphique pour déterminer ces constantes à partir des résultats expérimentaux.

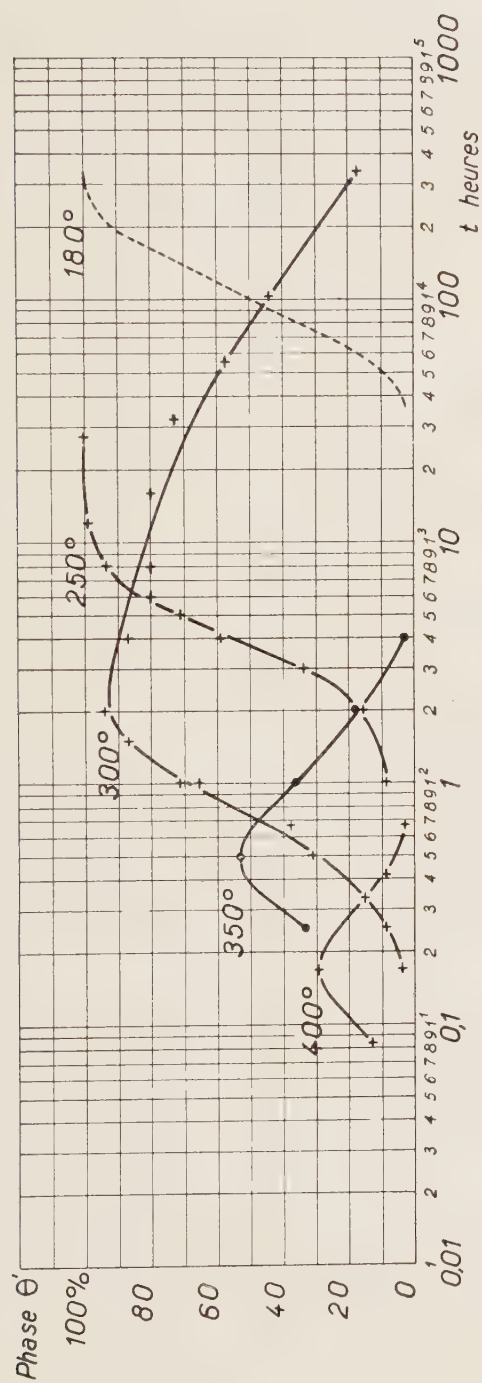


Fig. 35
Courbes de précipitation de la phase θ'

Précipitation de θ' à 250° après trempe à l'huile

DURÉE DE REVENU	A_0	TACHE (004) A_1	TACHE (111) A_2	r_1	r_2	θ' %
(h)	(mm ²)	(mm ²)	(mm ²)			
1	117		17		0,145	8,1
2	100		30		0,300	16,8
3	116		71		0,612	34,4
8	160		259		1,62	91,0
27	133		237		1,78	100
2	100	21		0,210		15,0
3	116	54		0,466		33,3
4	112	92		0,822		58,7
5	129	128		0,992		70,8
6	139	155		1,115		79,6
8	160	215		1,34		95,7
12	110	152		1,38		98,5
27	133	186		1,40		100
grandissement $\gamma = 8$						

La *figure 36* montre la courbe obtenue à 250° : elle présente une partie rectiligne, et on en déduit :

$$n = 2,1, \quad t_0 = 4,5 \text{ h.}$$

D'après ZENER (1949), si les particules précipitées sont sphériques on doit avoir $n = 1,5$, tandis que si elles ont la forme de disques $n = 2,5$. La valeur trouvée ici est intermédiaire. Mais la théorie de ZENER suppose une particule isolée croissant librement au sein de la matrice. Elle ne tient pas compte des interférences entre les zones de diffusion relatives aux particules voisines, qui ont pour effet de ralentir leur développement et entraînent une diminution de l'exposant n . La précipitation de θ' se produit donc par plaques, ainsi d'ailleurs qu'il est possible de le vérifier au microscope électronique.

7. — ÉTUDE PARALLÈLE DE LA PRÉCIPITATION AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

La méthode de la peau d'oxyde permet d'examiner une section plane de l'alliage. Sur cette section apparaissent des précipités θ' , dont il s'agit de déterminer le nombre et les dimensions moyennes. Le problème général de l'interprétation quantitative des micrographies a été étudié [SMITH et GUTTMAN (1953)]. Mais le cas actuel est particulièrement simple, et plutôt que d'appliquer des formules générales nous préférons raisonner directement.

Découpons dans un monocristal de l'alliage examiné un cube, dont les arêtes de longueur a sont grandes par rapport aux dimensions des précipités, et considérons une

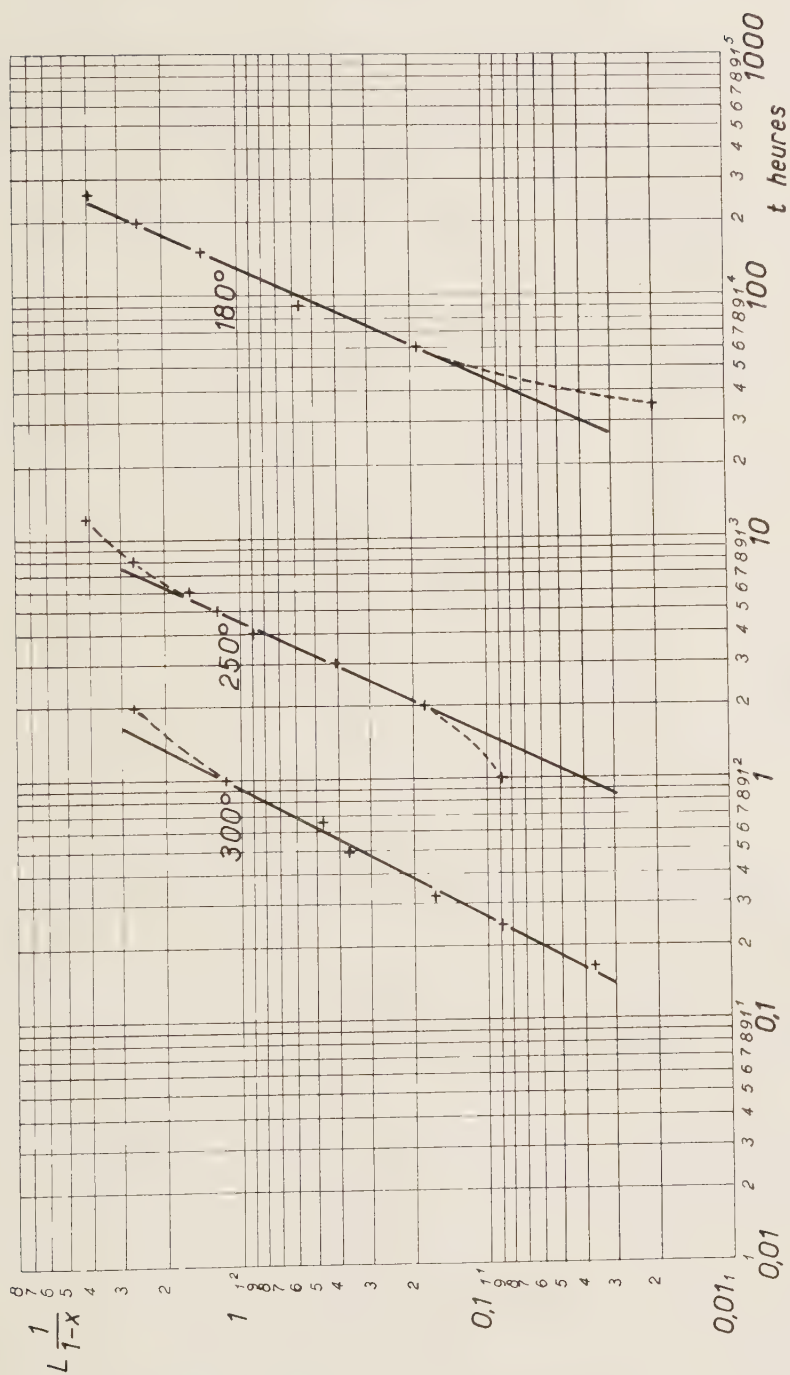


Fig. 36

des trois familles de précipités θ' , dont les plaquettes font avec la face ABCD l'angle φ_1 (fig. 37). Supposons en première approximation que les plaquettes sont toutes de même dimension, et que ce sont des disques de rayon R. Si l'on fait une section plane (P) parallèle à la face ABCD, la probabilité de rencontrer un précipité donné est $\frac{2R \sin \varphi_1}{a}$. Soit N le nombre total de précipités contenus dans le cube; $\frac{N}{3}$ d'entre eux font partie de la famille considérée, et le nombre moyen de précipités rencontrés par une section (P) faite au hasard est $n_1 = \frac{2RN \sin \varphi_1}{3a}$. En appelant φ_2 et φ_3 les angles formés par les plaquettes des deux autres familles avec le plan ABCD, le nombre total des précipités rencontrés est donc :

$$(33) \quad n = \sum n_i = \frac{2RN}{3a} \sum \sin \varphi_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

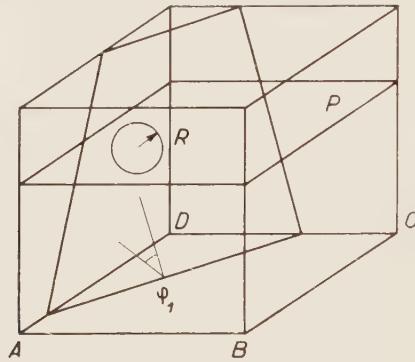


Fig. 37

Les angles φ_i sont également ceux formés par la normale au plan ABCD avec les normales aux trois familles de plaquettes, qui forment un trièdre trirectangle, de sorte que l'on a la relation :

$$(34) \quad \sum \cos^2 \varphi_i = 1.$$

La formule (33) peut s'écrire :

$$(35) \quad N = \frac{3a}{2R} fn,$$

en posant pour le facteur d'orientation :

$$(36) \quad f = \frac{1}{\sum \sin \varphi_i}.$$

Le volume du cube est $V = a^3$ et l'aire de la section (P) $S = a^2$; de plus la longueur moyenne des cordes d'un cercle de rayon R parallèles à une direction donnée est $h = \frac{\pi R}{2}$.

La formule (35) peut donc s'écrire :

$$(37) \quad \frac{N}{V} = \frac{3}{4} \frac{\pi f}{h} \cdot \frac{n}{S},$$

qui donne le nombre de précipités observés par unité de volume $\frac{N}{V}$ en fonction du nombre de précipités observés par unité d'aire $\frac{n}{S}$ sur une section quelconque, de la longueur moyenne h de ces précipités, et de l'orientation de la section dans le cristal.

Nous appliquerons la formule (37) en n'oubliant pas qu'elle ne donne qu'une valeur approchée en raison des hypothèses faites sur les précipités. Il faut, de plus, remarquer que le calcul précédent suppose que les précipités sont répartis au hasard et qu'il est nécessaire d'employer pour chaque détermination les résultats de plusieurs clichés afin d'avoir une valeur moyenne.

Sur chacun de ces clichés, on compte le nombre de précipités de chaque famille, et on mesure leur longueur.

Le facteur d'orientation f peut se déduire de la mesure des angles aigus que font entre eux les précipités des trois familles sur la section plane. Si Φ_1 Φ_2 Φ_3 désignent ces angles, on a :

$$(38) \quad \begin{aligned} \sin^2 \varphi_1 &= \frac{\cos \Phi_1}{\cos \Phi_1 + \cos \Phi_2 \cos \Phi_3}, \\ \sin^2 \varphi_2 &= \frac{\cos \Phi_2}{\cos \Phi_2 + \cos \Phi_3 \cos \Phi_1}, \\ \sin^2 \varphi_3 &= \frac{\cos \Phi_3}{\cos \Phi_3 + \cos \Phi_1 \cos \Phi_2}, \end{aligned}$$

d'où la valeur de f .

Il faut noter qu'il y a deux cas particuliers :

1° un des angles Φ , par exemple Φ_1 , est droit. Les formules (38) donnent $\varphi_1 = 0$ et $\varphi_2 = \varphi_3 = \frac{\pi}{2}$. Une des familles de plaquettes est alors parallèle au plan de section;

2° deux des angles Φ , par exemple Φ_1 et Φ_2 , sont droits. Les formules (38) donnent $\varphi_3 = \frac{\pi}{2}$ tandis que φ_1 et φ_2 sont indéterminés. Une des familles de plaquettes est alors normale au plan de section.

Sur les micrographies, il est possible de distinguer ces deux cas, qui se traduisent l'un et l'autre par l'existence de deux systèmes de précipités perpendiculaires, car l'aspect des empreintes permet de juger si certaines plaquettes sont obliques par rapport au plan de section.

Le tableau ci-après donne quelques résultats obtenus à 250° (1). On voit que $\frac{N}{V}$ varie relativement peu au cours du vieillissement, mais que la longueur moyenne h des précipités double entre 1 h et 48 h.

(1) Les micrographies ont été effectuées par les soins de M. CASTAING, que nous sommes heureux de remercier.

Les micrographies mettent de plus en évidence que la répartition des précipités est très inégale au début du vieillissement, d'où la dispersion observée dans les résultats, mais qu'elle devient progressivement plus homogène (*fig.* 38). CASTAING et GUINIER ont montré que les premiers précipités visibles sont observés dans les régions de la matrice où le réseau est perturbé (1949). Beaucoup d'entre eux se redissolvent lorsque la précipitation se développe dans tout le cristal, et il semble bien que les atomes subissent un brassage continu, les nouveaux précipités se formant en partie aux dépens des anciens.

Si l'on connaît l'épaisseur moyenne ε des plaquettes θ' il est possible de déduire de $\frac{N}{V}$ et h la valeur du taux de précipitation [GUINIER (1952 *b*)]. Mais la mesure de ε est difficile car, en raison des actions électrochimiques au voisinage de chaque précipité lors de l'oxydation anodique, l'image donnée par la pellicule d'alumine est déformée. Comme nous connaissons le taux de précipitation grâce aux rayons X, nous avons inversé le problème et calculé ε ; on obtient :

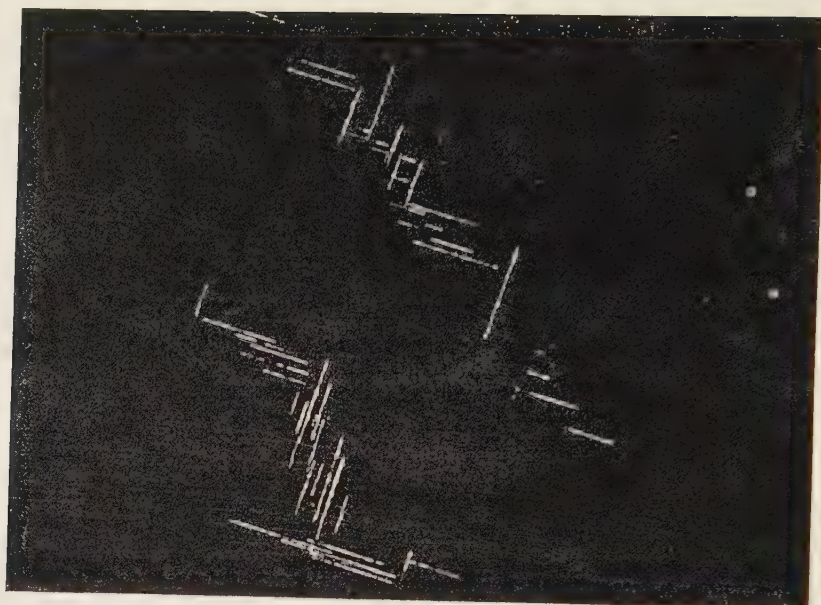
$$(39) \quad \varepsilon = \frac{V}{N} \cdot \frac{\rho}{\rho'} \cdot \frac{\pi m x}{4 h^2},$$

où ρ est la masse spécifique de l'alliage soit 2,8 g/cm³, ρ' celle de la phase θ' soit 4,1 g/cm³ d'après les données cristallographiques; m est le titre maximum de l'alliage en Al₂-Cu précipité à la température considérée, x est le taux de précipitation. En utilisant les résultats du tableau on trouve qu'après 48 h à 250°, où la précipitation est complète, l'épaisseur moyenne des plaquettes est 240 Å, tandis qu'après 1 h à 250°, où le taux de précipitation est environ 8 %, l'épaisseur est 62 Å. Sur les micrographies présentant des précipités sensiblement normaux au plan de section, l'épaisseur mesurée correspond à peu près au double de ces valeurs.

Un autre résultat intéressant à connaître est la distance moyenne des précipités. Les mesures effectuées sur les micrographies obtenues après 48 h à 250° donnent la valeur $d = 0,34$ microns, compte tenu de l'orientation des plaquettes. D'autre part, le volume moyen d'alliage correspondant à un précipité est $\frac{V}{N}$. Si l'on donne à ce volume la forme d'un cube, en empilant ces cubes de manière à disposer les plaquettes en quinconce, la distance entre ces plaquettes est $\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$, soit 0,35 microns après 48 h à 250°, valeur identique à celle obtenue par la mesure directe.

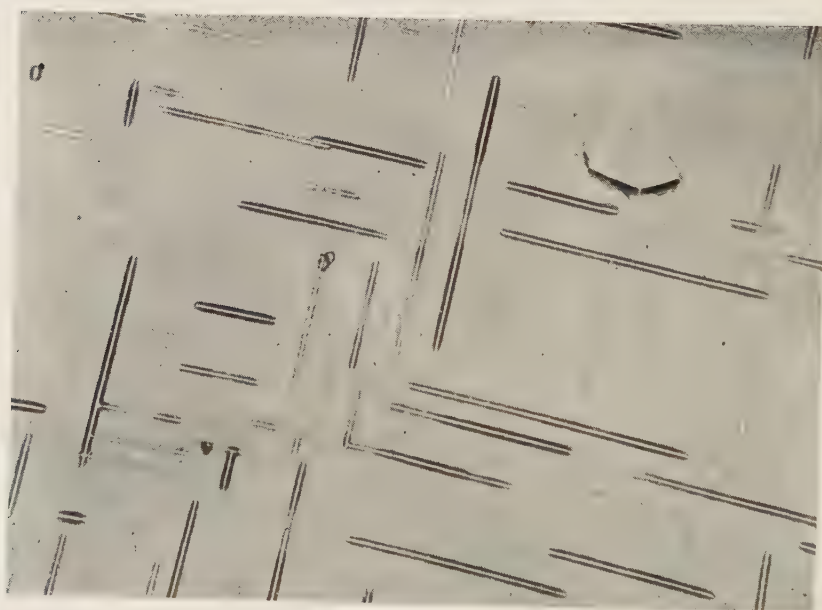
8. — ÉTUDE PARALLÈLE DU PARAMÈTRE DE LA SOLUTION SOLIDE

L'étude des variations du paramètre fut une des premières applications des rayons X aux alliages du type duralumin. Les méthodes de détection des phases avaient alors une sensibilité très médiocre, de sorte qu'on devait, en général, se contenter des renseignements fournis par les raies de la solution solide. Mais on s'est rapidement rendu compte que la position de ces raies ne changeait pas au cours du vieillissement naturel, et que les variations n'étaient importantes que lorsqu'une précipitation devenait visible [STENZEL et WEERTS (1933)]. L'intérêt d'une telle étude se trouvait donc notablement diminué.



1 h à 250°

· 21 000



48 h à 250°

× 21 000

Fig. 38

Nous avons, cependant, fait quelques mesures de paramètre afin de préciser l'évolution de la solution solide au cours de la précipitation. Ces déterminations se font avantageusement par la méthode DEBYE-SCHERRER dite « en retour », utilisant les rayons diffractés aux grands angles. Mais lorsque les cristaux de l'alliage atteignent des dimensions de l'ordre du dixième de millimètre, les raies deviennent discontinues, elles sont formées de taches dispersées dans un certain intervalle autour des raies théoriques, et aucune mesure n'est plus possible. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons proposé en 1948 d'animer l'échantillon simultanément d'un mouvement de rotation autour d'un axe normal à sa face plane, et d'un mouvement d'oscillation autour d'un axe contenu dans cette face [GRAF et MONTEIL (1948)]. Le procédé se révèle efficace dans un grand

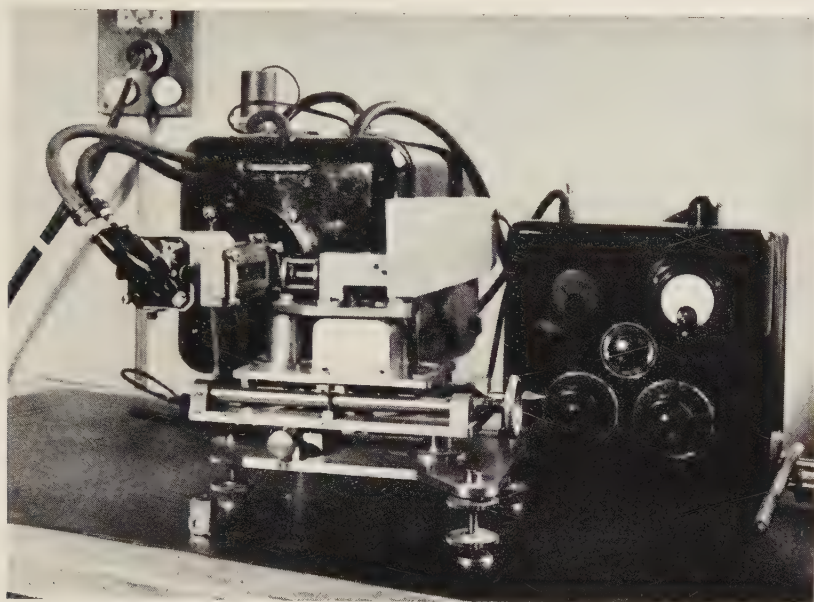


Fig. 39

nombre de cas. Une chambre de précision munie de ce perfectionnement a été réalisée en collaboration avec le L.C.A.N. (*fig. 39*); dans les conditions courantes d'emploi, l'erreur relative est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ [GRAF (1954)]. Nos essais ont été effectués à l'aide de cet appareil, monté devant un tube scellé à anode de cuivre.

L'échantillon est un morceau de tôle d'épaisseur 1 mm, que l'on fait vieillir progressivement à 250° après trempe à l'huile. Les diagrammes (*fig. 40*) montrent qu'à 2 h chaque raie est bordée extérieurement d'un halo, qui s'accroît et se résout en une raie floue. A partir de 5 h on n'obtient plus que la nouvelle raie, mais elle reste moins nette qu'après trempe.

Si l'on compare ces observations à la courbe de précipitation de la phase θ' à 250° (*fig. 35*) on voit que le dédoublement des raies de la solution solide se produit dans la région où la vitesse de précipitation est importante. Ce dédoublement traduit le fait que la solution solide s'appauvrit au voisinage des précipités, où la concentration en

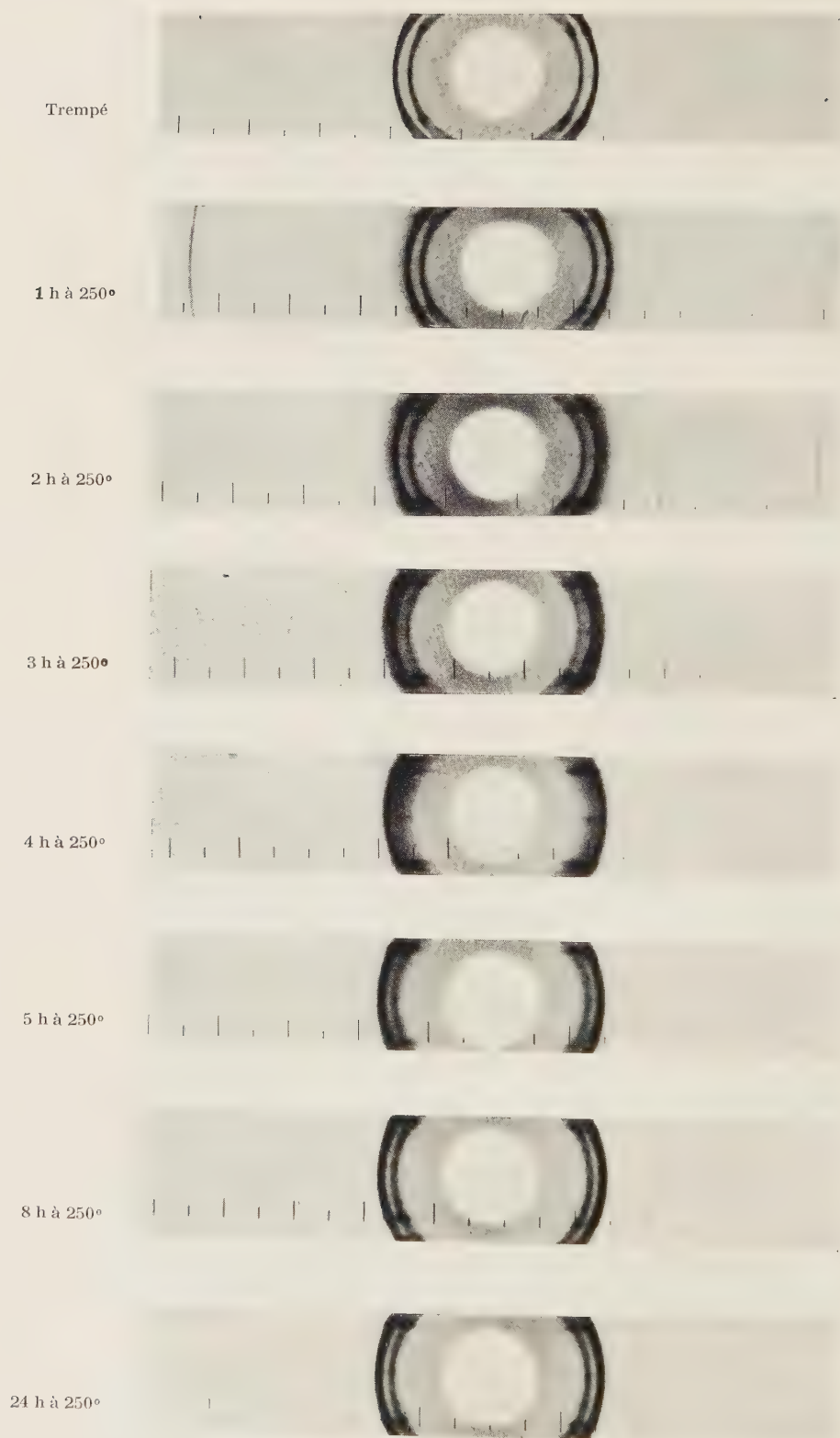


Fig. 40

cuivre atteint la valeur d'équilibre à 250°, tandis que loin des précipités la sursaturation initiale persiste, tout au moins pendant une partie du processus. Le noircissement visible entre les deux raies correspond aux régions à concentration intermédiaire. Il est d'ailleurs probable que tous les microcristaux de l'échantillon ne sont pas simultanément dans le même état.

Les paramètres mesurés sont :

- après trempe 4,0407 Å;
- après précipitation complète 4,0488 Å;
- pour l'aluminium raffiné 4,0491 Å $\pm$ 0,0002 Å;

(toutes ces valeurs sont ramenées à 20°). La *figure 41* montre la courbe de variation du paramètre; on ne peut pas faire de mesure entre 3 et 5 h, car les différents anneaux sont alors très embrouillés.

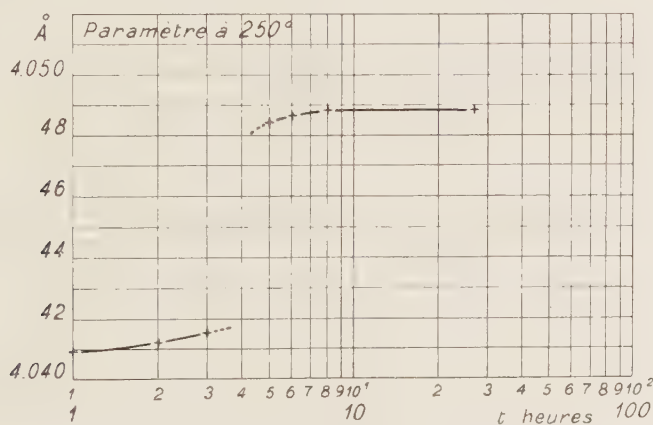


Fig. 41

9. — PRÉCIPITATION DES PHASES θ' ET θ AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 250°

Les *figures 35* et *42* montrent les courbes obtenues. Tous ces essais ont été effectués sur des cristaux fixés dans un support en acier inoxydable, avec trempe à l'huile.

A. — Température 300°.

On observe d'abord un développement rapide et presque complet de la phase θ' , dont les taches diminuent ensuite progressivement d'intensité tandis qu'apparaît la phase θ . Pendant cette deuxième partie du processus, la somme des taux de précipitation relatifs à θ' et θ est sensiblement constante et égale à 100 %. Comme ces phases sont deux formes du composé $\text{Al}_2\text{-Cu}$, cela indique qu'il s'agit d'une transformation allotropique. Cette transformation a été étudiée micrographiquement par GAYLER (1939), qui a observé des plaquettes θ' partiellement converties en θ . Nous avons transformé la

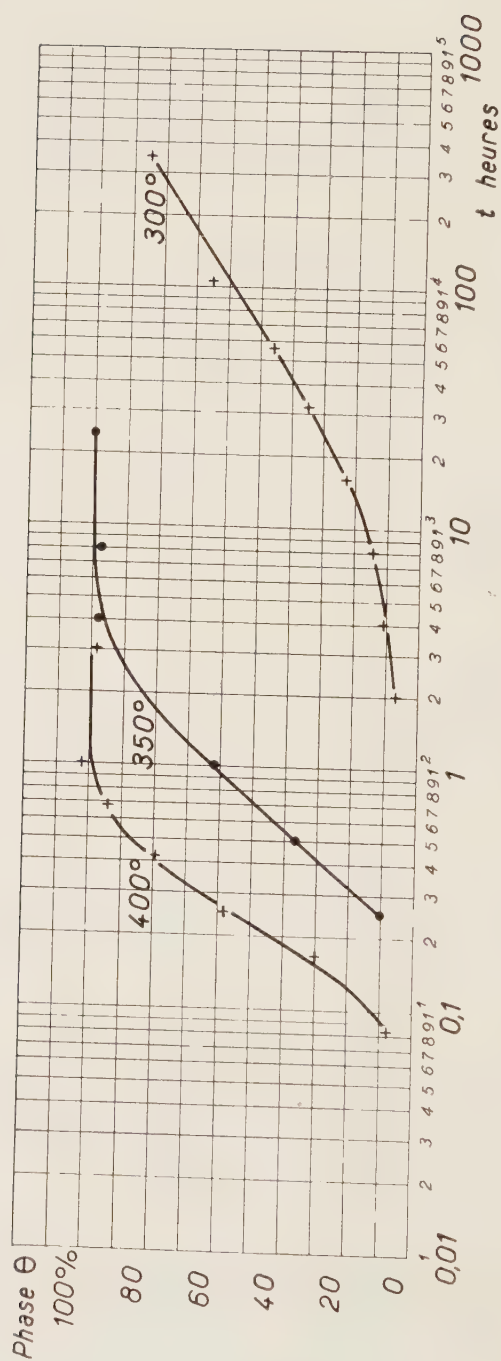


Fig. 42

Courbe de précipitation de la phase θ

courbe de précipitation de θ' comme à 250° par les formules (31). La *figure 36* montre que la courbe obtenue présente une partie rectiligne, et l'on en déduit :

$$n = 1,9, \quad t_0 = 0,93 \text{ h.}$$

Dans sa théorie, WERT admet que la vitesse de précipitation est gouvernée essentiellement par la diffusion des atomes dissous, et il écrit t_0 sous la forme :

$$(40) \quad t_0 = \frac{l^2}{D_0} e^{\frac{H}{RT}},$$

où H est la chaleur d'activation liée à la diffusion des atomes dissous, l la distance moyenne de diffusion et D_0 le facteur constant du coefficient de diffusion. En supposant l constant dans un intervalle de température modéré, on peut calculer H en considérant le temps t' nécessaire pour atteindre le même taux de précipitation à différentes températures :

$$(41) \quad H = 2,3 R \frac{d(\log t')}{d(1/T)}.$$

Il suffit, par exemple, de prendre $t' = t_0$, qui d'après l'équation (30) correspond à un taux de précipitation de 63,2 %. Les résultats obtenus à 250° et 300° donnent $H = 19\,000$ cal/mole. WASSERMANN et LANKES trouvent au moyen de leurs mesures dilatométriques $H = 24\,000$ et admettent pour chaleur d'activation liée à la diffusion des atomes Cu dans l'aluminium la valeur 29 000 cal/mole. Il semble normal que la chaleur d'activation déterminée d'après la précipitation dans une solution solide sursaturée soit systématiquement inférieure à celle fournie par l'étude directe de la diffusion.

Les diagrammes en retour effectués au cours du revenu à 300° montrent un dédoublement des raies analogue à celui observé à 250°. Ce dédoublement se produit pendant la précipitation de la phase θ' , et aucun changement ne marque la transformation allotropique de θ' en θ .

B. — Températures 350° et 400°.

Le taux de précipitation de la phase θ' atteint 53 % à 350° et 29 % seulement à 400°, car la phase θ se développe très rapidement. Il est probable qu'une partie des précipités θ est obtenue par transformation allotropique des précipités θ' qui ont pu se former, comme à 300°, mais à 400° la majeure partie des précipités θ est obtenue directement à partir de la matrice.

La théorie de WERT et ZENER est applicable à la rigueur pour la phase θ entre 350 et 400°. Les courbes représentées *figure 42* donnent respectivement $t_0 = 1,03 \text{ h}$ et $0,29 \text{ h}$. On en déduit la chaleur d'activation $H = 21\,000$ cal/mole, valeur très proche de celle trouvée pour la phase θ' entre 250° et 300°, ce qui prouve qu'il s'agit de deux mécanismes de précipitation identiques, procédant essentiellement par diffusion. Mais cette théorie ne s'applique plus à 300°, où la formation de θ nécessite deux réactions successives;

on constate d'ailleurs que la pente de la courbe de précipitation n'est pas la même. Les diagrammes de cristal oscillant mettent en évidence les différences d'orientation des cristallites obtenus à 300° et 400° (*fig. 43*).

Contrairement à ce que l'on observe à 250 et 300°, les diagrammes en retour effectués au cours du revenu à 400° ne montrent toujours qu'une seule raie élargie, qui



350 h à 300°



1 h à 400°

Fig. 43

se déplace de façon continue pendant la précipitation de la phase 0 (*fig. 44*). Cela signifie que la vitesse de diffusion est alors suffisamment élevée pour que la solution solide présente à chaque instant une concentration sensiblement uniforme. Les paramètres mesurés sont :

- après trempe 4,0407 Å;
- après précipitation complète 4,0470 Å.



Trempe



5 mn à 400°



10 mn à 400°



3 h à 400°

Fig. 44

10. — CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION ENTRE 150° ET 200°

C'est l'intervalle de température où la structure de l'alliage est la plus complexe : dans certaines conditions on peut, en effet, avoir simultanément des zones GP, de la phase θ'' et de la phase θ' . Il n'est pas étonnant que la cinétique de la précipitation soit alors très sensible aux divers facteurs qui la conditionnent, en particulier vitesse de trempe, séjours parasites à l'ambiante, état du réseau cristallin de la matrice. Il est de plus probable que les diverses régions de l'échantillon n'évoluent pas d'une manière identique. Pour déterminer une dureté, on effectue plusieurs empreintes éloignées les unes des autres afin d'obtenir une valeur moyenne, et les écarts restent relativement faibles. Mais l'analyse radiocristallographique intéresse un volume restreint, de sorte qu'entre deux séries d'expériences effectuées apparemment dans les mêmes conditions on constate souvent des variations sensibles, dues à des facteurs difficilement contrôlables ou imprévisibles. Les mesures effectuées dans ce domaine de température conduisent cependant à des résultats intéressants.

A. — Température 200°.

Dans certaines séries d'expériences, après trempe à l'huile, nous avons observé l'apparition directe de la phase θ' . Dans d'autres séries, la précipitation de θ' était précédée d'un développement partiel de la phase θ'' . En tout cas nous n'avons jamais observé de traînées : lorsque la phase θ'' se produit, ses taches sont isolées et nettes dès le début. Nous verrons dans le chapitre suivant que par revenu à 150° après réversion, on observe un développement rapide et sensiblement direct de la phase θ'' . Il est donc probable que l'existence de cette phase à 200° est liée à des phénomènes de réversion. Nous avons effectué plusieurs essais en laissant l'échantillon pendant 15 à 30 mn à l'ambiante, après trempe à l'huile, avant de commencer le revenu à 200°. Les zones GP ainsi formées sont réverties au début de ce traitement et dans tous ces essais nous avons obtenu θ'' . Des séjours plus courts à l'ambiante, de l'ordre de 5 mn au maximum comme dans les essais habituels, sont susceptibles de produire le même effet.

Il est possible de procéder à des mesures quantitatives sur la phase θ'' , en rapportant, par exemple, l'intensité de la tache (001) à celle d'une tache de la matrice choisie comme référence. Mais la difficulté consiste ici à trouver la valeur maximum R de ce rapport, de sorte qu'il faut, en général, se contenter d'avoir le sens de variation de la quantité de θ'' . Dans le cas actuel, elle passe par un maximum au voisinage de 16 h, alors que le taux de précipitation de la phase θ' est d'environ 20 %. Tous ces essais ont été effectués sur une plaquette cristalline nue de 15 × 24 mm.

B. — Température 180°.

A cette température on obtient dans tous les cas les phases θ'' et θ' , mais alors que souvent on observe initialement des zones GP, dans d'autres expériences θ'' se développe directement comme ci-dessus. Nous verrons qu'à 175° il se produit une réversion partielle des zones GP formées à l'ambiante; il est donc probable que

le développement direct de θ'' est encore lié à des phénomènes de réversion. Les courbes de précipitation de θ'' à 180° après trempe à l'huile ont leur maximum situé entre 48 h et 72 h; le taux de précipitation de la phase θ' est alors en moyenne 15 %. D'après des essais à 150° effectués sur le même échantillon, celui de la phase θ'' atteindrait environ 70 %. Pour tous ces essais nous avons utilisé le même cristal fixé dans un support en acier inoxydable qu'à 250° .

La courbe moyenne de précipitation de θ' a été portée sur la *figure 35*, elle est parallèle à celles obtenues à 250° et 300° . Si l'on compare la structure des plans (001) dans les phases θ'' et θ' on se rend compte que le passage continu de l'une à l'autre est peu probable. Les précipités θ' se développent vraisemblablement dans la matrice, tandis que les précipités θ'' moins stables se redissolvent. Il est donc possible d'appliquer la théorie de WERT et ZENER. La courbe transformée (*fig. 36*) donne :

$$n = 2,2, \quad t_0 = 130 \text{ h},$$

d'où, en comparant aux résultats obtenus à 250° , la chaleur d'activation $H = 23\,000$ cal/mole, voisine des valeurs calculées précédemment. Il est évident que la précision atteinte est faible, ce qui explique les écarts entre ces différentes valeurs et celles déterminées par d'autres auteurs.

Nous avons, d'autre part, réuni sur le tableau du paragraphe 7 quelques résultats obtenus à 180° par micrographie électronique. On voit que $\frac{N}{V}$ diminue sensiblement au cours du vieillissement, et que la longueur moyenne h des précipités double entre 24 h et 360 h. Dans ce dernier cas, où la précipitation est complète, l'épaisseur moyenne calculée des plaquettes est $\varepsilon = 153 \text{ \AA}$, et la distance moyenne calculée 0,24 microns. En comparant ces résultats à ceux obtenus à 250° , on constate que lorsque la température de revenu augmente le nombre des précipités diminue, mais leurs dimensions croissent en conséquence.

C. — Température 150° .

Après trempe à l'eau, l'échantillon donne les traînées caractéristiques des zones GP dès quelques minutes de revenu à 150° . Ces traînées sont très intenses vers 5 h, et les enregistrements au microdensitomètre révèlent alors déjà les maximums d'intensité correspondant à la phase θ'' . Ces maximums s'accroissent progressivement, tandis que les traînées elles-mêmes s'affaiblissent. A 72 h la phase θ'' est déjà relativement bien développée. Les taches continuent cependant à devenir plus intenses et plus nettes, mais après 168 h elles s'affaiblissent. La phase θ' est visible dès 24 h et ses taches augmentent peu à peu d'intensité. Ces observations sont relatives à une plaquette cristalline nue de 15×24 mm, et la *figure 45* montre quelques diagrammes ainsi obtenus. Les courbes de précipitation de θ'' et θ' correspondantes sont tracées *figure 46*.

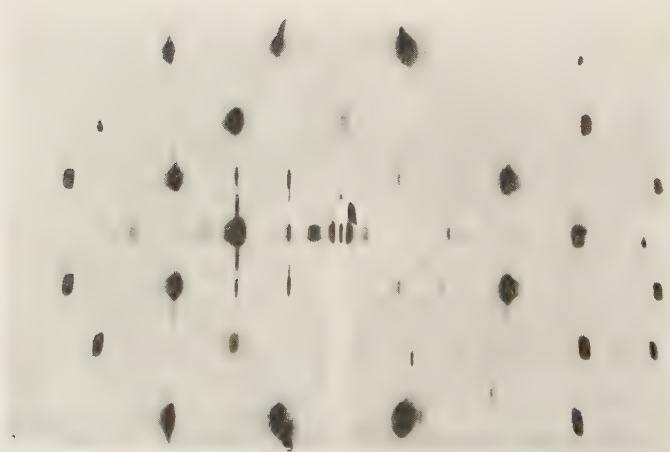
Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de trempe, nous avons également suivi le revenu à 150° d'un cristal fixé dans un support en acier inoxydable, après trempe à l'huile. La trempe est ainsi plus douce que précédemment, et l'on constate que l'apparition des phases θ'' et θ' est retardée, mais le développement de θ'' est pratiquement le même après des durées de vieillissement de l'ordre de 48 h. Toutefois, en raison de la



1 h à 150°



24 h à 150°



168 h à 150°

Fig. 45

faible quantité de θ' , la phase θ'' continue à se développer après 168 h. La *figure 46* montre les courbes de précipitation correspondantes.

On sait qu'une trempe brutale accélère le durcissement, mais il semble bien qu'après un certain temps les courbes de dureté obtenues pour différentes conditions de trempe se rejoignent [GAYLER (1946 a)]. Nous venons de voir que la phase θ'' suit une évolution analogue.

Nos courbes montrent, de plus, qu'une trempe brutale avance la précipitation de la phase θ' : à 300 h, la fraction précipitée est environ 2 % après trempe à l'huile, 11 % après trempe à l'eau. Ce résultat est à rapprocher de ceux que nous indiquerons plus loin au sujet de l'influence d'un écrouissage. Une trempe rapide provoque en effet des déformations, se traduisant sur les micrographies par l'existence de « lignes de trempe ». Des expériences effectuées par GUINIER et TENNEVIN, au moyen de la méthode

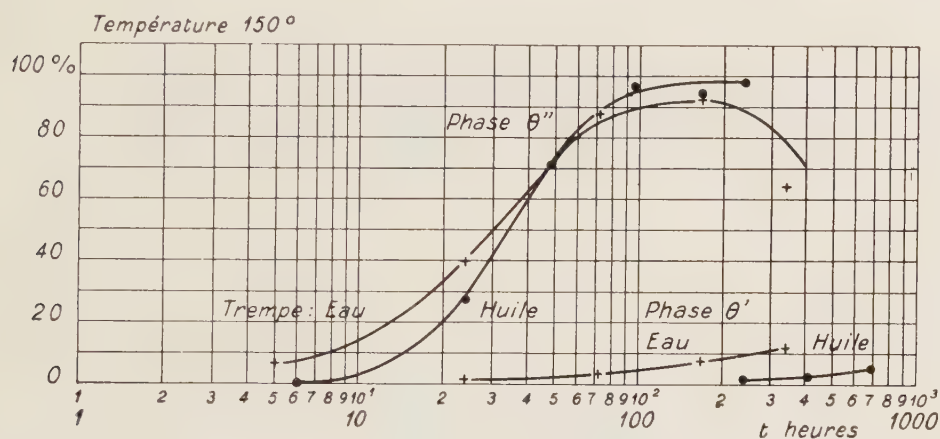
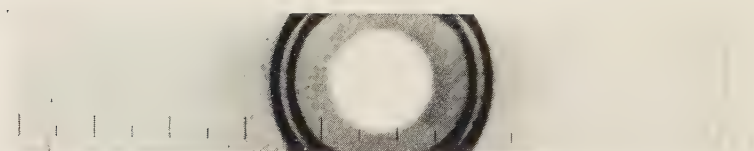


Fig. 46

des diagrammes de LAUE focalisés à grande distance, ont toutefois établi que ces déformations sont peu importantes : après une trempe à l'eau, le réseau de la matrice se trouve dans le même état qu'après un allongement par traction de quelques dixièmes pour cent.

Une question que l'on se pose en examinant les diagrammes obtenus à 150° est de savoir si les zones GP et la phase θ'' sont deux structures indépendantes ou, suivant une éventualité envisagée par HARDY, si les zones GP ne sont pas autre chose que des cristallites θ'' très petits. Il est indéniable que ces deux structures présentent une parenté et l'on peut parfaitement concevoir qu'une zone GP puisse constituer un germe de précipité θ'' . Mais les micrographies électroniques montrent que les zones GP sont beaucoup plus nombreuses que les précipités θ'' , de sorte que relativement peu de zones sont appelées à jouer ce rôle de germe, la plupart d'entre elles se redissolvent. D'autre part, nous avons vu qu'à 180° et 200° la phase θ'' peut se développer directement, sans l'existence préalable de zones GP. Ce phénomène a également été observé à 190° par HARDY. On peut donc conclure qu'il n'y a pas véritablement continuité entre les zones GP et la phase θ'' .

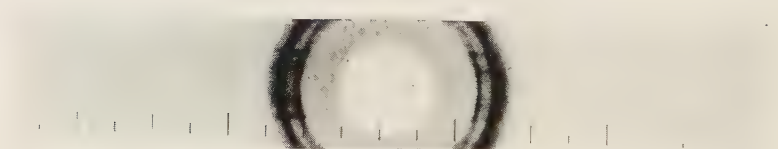
Les diagrammes en retour, effectués au cours d'un revenu à 150° après trempe à l'huile, montrent que chaque raie est bordée extérieurement d'un halo dès 8 h, c'est-à-dire



Trempe



8 h à 150°



48 h à 150°



192 h à 150°

Fig. 47

bien avant qu'il y ait une précipitation sensible de θ' . Vers 48 h ce halo devient une nouvelle raie très floue. A 192 h on a toujours deux raies, l'ancienne étant encore la plus intense (*fig. 47*). D'après les courbes de précipitation, l'alliage ne contient alors qu'environ 2 % de la phase θ' précipitable à 150°, tandis que la phase θ'' est à son maximum d'intensité. Il est donc certain que dans ce cas le dédoublement des raies est lié au développement de θ'' . Cela confirme le fait que θ'' est bien une phase, car la solution solide évolue de la même manière qu'au cours de la précipitation de θ' à 250°. Il s'agit d'un processus essentiellement différent de la formation des zones GP : celle-ci ne provoque en effet aucune modification dans l'aspect ou la position des raies, c'est une décomposition en phase unique. Mais cela tend également à prouver qu'il n'y a jamais de solution solide homogène en équilibre métastable avec θ'' , c'est-à-dire que la précipitation du cuivre sous la forme θ'' ne serait pas complète.

11. — COMPARAISON AVEC LES ESSAIS DE DURETÉ

Les études de GUINIER ont montré que le durcissement à froid est dû aux zones GP. Nous avons cherché à préciser le rôle des phases θ'' et θ' . Si l'on compare la courbe de précipitation de θ'' à 150° après trempe à l'eau avec la courbe de dureté A obtenue dans les mêmes conditions (*fig. 50*) on constate que le maximum de dureté correspond au maximum de développement de θ'' . Cette phase est donc un constituant durcissant important, plus actif que les zones GP car les duretés atteintes sont supérieures à celles obtenues, par exemple, à la température ordinaire. Mais l'alliage contient aussi un peu de θ' et il n'est pas impossible que cette phase contribue au durcissement. A la température de 250°, où l'on observe uniquement la phase θ' , les courbes de dureté publiées par GAYLER montrent en effet un maximum de dureté vers 40 mn de revenu après trempe à l'eau. Nous avons examiné aux rayons X une plaquette cristalline traitée dans les mêmes conditions. On constate que les taches de θ' sont alors élargies, et l'application de la formule de SCHERRER donne pour épaisseur des plaquettes θ' environ 85 Å, alors qu'après 48 h à 250° elle est de 330 Å. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles calculées plus haut d'après les micrographies électroniques effectuées sur des échantillons se trouvant sensiblement dans le même état. Il est probable que la faible épaisseur des plaquettes θ' facilite leur cohérence avec la matrice, d'où durcissement de l'alliage. Nos conclusions sur le rôle de θ'' sont en accord avec celles de SILCOCK, HEAL et HARDY (1954), qui n'ont toutefois pas étudié quantitativement la précipitation de cette phase.

Il faut remarquer que le palier, dont l'existence a été établie par GAYLER, est mal défini sur notre courbe de dureté à 150° : on peut, par exemple, lui donner grossièrement le tracé effectué en pointillé. D'après nos diagrammes, la phase θ'' apparaît déjà avant le palier, tandis que HARDY ne l'observe que vers la fin. Rappelons que HARDY trouve que le long du palier le diamètre des zones est constant. Il est donc vraisemblable que le palier correspond à un état structural où les zones GP ont atteint leur maximum de développement, et où elles commencent à se redissoudre pour alimenter les germes de θ'' , d'où constance de la dureté, qui n'augmente de nouveau que lorsque la phase θ'' se développe.

CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION APRÈS RÉVERSION

1. — LE PHÉNOMÈNE DE RÉVERSION

Lorsque le duralumin vieilli à l'ambiante est porté pendant quelques minutes à une température voisine de 200°, on constate que le durcissement disparaît complètement : c'est le phénomène de réversion. Si l'on fait suivre ce traitement d'un nouveau vieillissement naturel, l'alliage recommence à durcir, mais beaucoup plus lentement qu'après trempe.

Ce phénomène a été signalé dès 1922 par GAYLER, et plusieurs auteurs l'ont déjà étudié. Au point de vue structural, GUINIER (1949) a montré que la réversion se traduit par la disparition des traînées caractéristiques des zones GP, et par l'apparition d'une quantité extrêmement faible de phase θ' .

Le même phénomène se produit dans l'alliage strictement binaire à 4 % de cuivre. D'après les travaux de SAULNIER (1949), le traitement optimum pour obtenir la réversion est alors un chauffage de 4 mn à 205°. Dans tout ce qui suit, nous appellerons ce dernier traitement « traitement de réversion ». La température de 205° est aisément réalisée à l'aide d'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$, dont le point d'ébullition est précisément 205°,2 sous la pression normale.

Nous avons repris les expériences de GUINIER, en étudiant systématiquement la structure d'un monocristal d'aluminium-cuivre à 4 % de cuivre soumis au traitement de réversion dans différents états connus, et vieilli ensuite à diverses températures. Des essais de dureté étaient effectués parallèlement sur des échantillons polycristallins.

2. — CAS DU VIEILLISSEMENT NATUREL

Après trempe à l'eau et vieillissement de 72 h à 25°, les traînées caractéristiques des zones GP atteignent leur intensité maximum (*fig. 48 a*). Comme dans le cas du duralumin, le traitement de réversion fait complètement disparaître ces traînées (*fig. 48 b*), mais leur réapparition est extrêmement lente. Alors que pour le duralumin les traînées atteignent de nouveau leur intensité maximum après une vingtaine de jours, dans le cas de l'alliage binaire elles restent faibles : la *figure 48 c* montre, par exemple, les traînées



Fig. 48 *a*. — 72 h à 25°



Fig. 48 *b*. — Après réversion

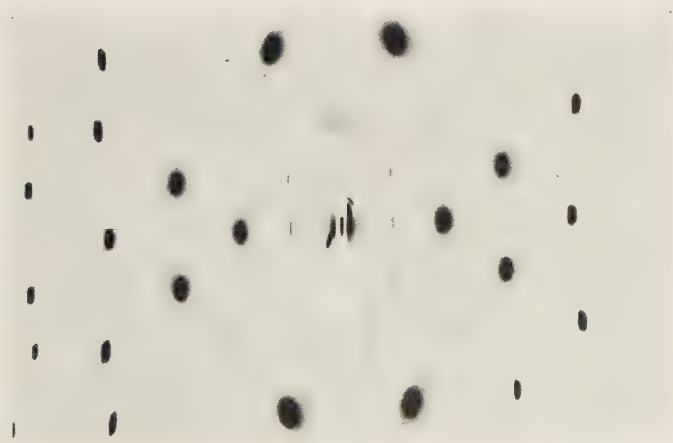


Fig. 48 *c*. — Réversion + 20 jours à 25°

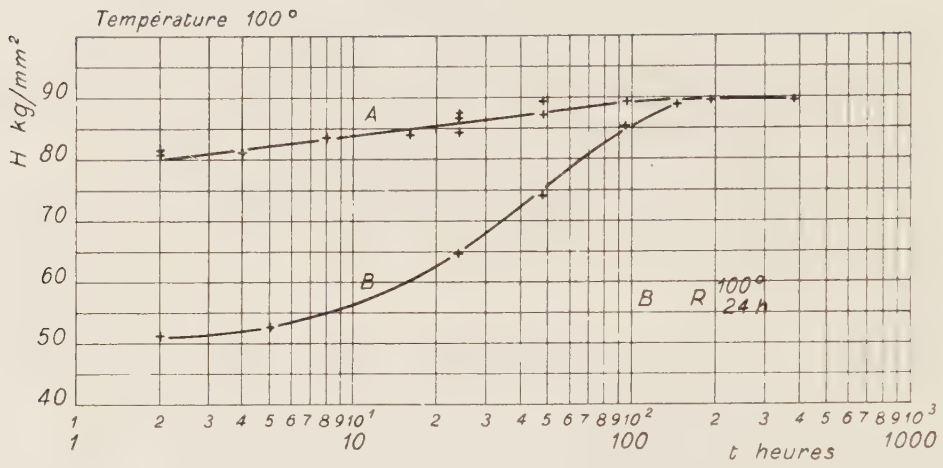


Fig. 49

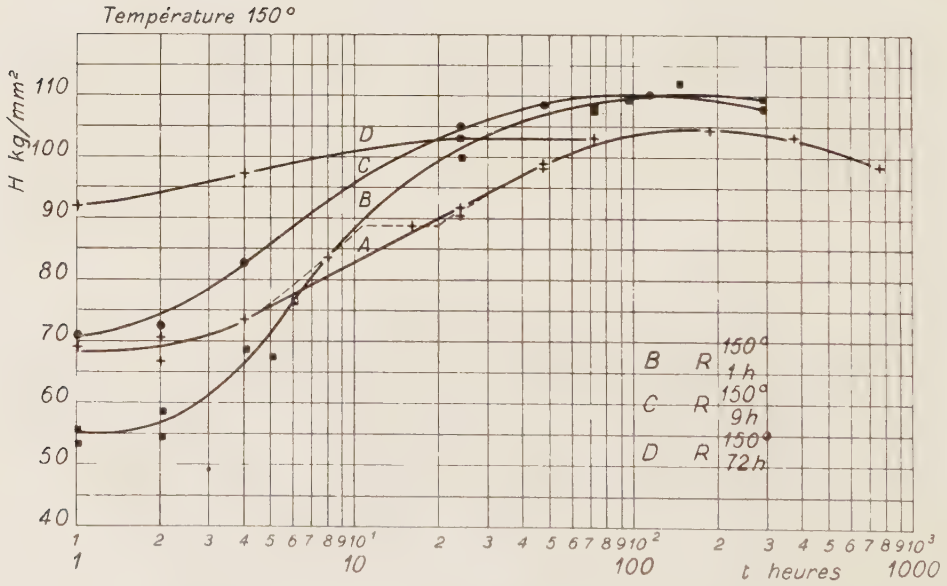


Fig. 50

obtenues après 20 jours à 25°. Cette différence a déjà été observée par GUINIER. Elle s'explique probablement par le fait que dans le duralumin la formation des zones est facilitée par la présence des éléments d'addition, dont les atomes multiplient les imperfections locales du réseau de la matrice.

Les essais de dureté sur l'alliage binaire montrent que 48 h après trempe l'alliage a pratiquement atteint sa dureté maximum, qui est de l'ordre de 86 kg/mm², tandis que trois mois après réversion elle ne dépasse pas 52 kg/mm². La dureté après trempe est de 56,7 kg/mm² en prenant la moyenne de plusieurs déterminations portant chacune sur trois empreintes au moins, tandis qu'après réversion elle est de l'ordre de 48 kg/mm².

Cette différence de dureté, ainsi que la différence entre les vitesses de durcissement, prouvent que l'état après réversion n'est pas identique à l'état après trempe, point sur lequel nous reviendrons.

3. — CAS DU VIEILLISSEMENT A 100°

Après trempe à l'eau et vieillissement de 24 h à 100°, les traînées sont très intenses. Comme précédemment, le traitement de réversion les fait complètement disparaître. Au cours d'un nouveau vieillissement à 100° suivant immédiatement ce traitement, on constate que les traînées réapparaissent faiblement vers 6 h et n'atteignent l'intensité qu'elles avaient avant réversion que vers 48 h environ. Si l'on observe qu'après trempe les traînées sont intenses dès quelques heures de vieillissement à 100°, on voit que la réversion introduit un retard notable au développement des zones GP.

Les essais de dureté traduisent bien ce retard. La *figure 49* montre les courbes obtenues après trempe (A) et après réversion (B). On voit que dans ce dernier cas la dureté n'augmente notablement qu'entre 24 et 96 h. Après réversion, la dureté est très faible comme précédemment : 47,3 kg/mm².

4. — CAS DU VIEILLISSEMENT A 150°

Les résultats sont variables suivant la durée du vieillissement préliminaire [GRAF et GUINIER (1954 c)]. La *figure 50* montre les courbes de dureté correspondantes. Dans toutes ces expériences, les échantillons sont trempés à l'eau.

A. — Vieillissement préliminaire 1 h à 150°.

Les diagrammes ne révèlent alors aucune trace de phase θ'' , et le traitement de réversion fait disparaître les traînées comme à 25° et à 100°. Elles redeviennent intenses par un nouveau vieillissement d'environ 5 h à 150°, et l'on constate que la phase θ'' se développe plus rapidement qu'après trempe : dès 24 h les taches de θ'' sont intenses et nettes, comme à 72 h après trempe environ.

Vers 48 h apparaissent sur les diagrammes des *taches supplémentaires* faibles, qui semblent atteindre leur maximum de visibilité entre 120 et 144 h (*fig. 51*). Ces taches

correspondent à des points du réseau réciproque situés sensiblement au milieu de l'intervalle des nœuds (00 l), centre compris. Leur intensité décroît avec l'ordre de réflexion, celle de la tache d'indices $\begin{pmatrix} 00 & 3 \\ & 2 \end{pmatrix}$ est environ 2 % de l'intensité de la tache (001).

Si l'on compare ces diagrammes à ceux obtenus par vieillissement à 150° après trempe, on remarque qu'à part ces taches supplémentaires la figure de diffraction donnée par θ'' est la même : dans les limites de précision de nos mesures, les taches ont même position, même intensité relative, même largeur à mi-intensité. Il est donc certain que la structure de θ'' est sensiblement la même dans les deux cas. Mais alors que dans



Fig. 51

nos expériences après trempe l'intensité maximum atteinte par les taches de θ'' prend des valeurs assez dispersées, on est frappé par le fait qu'après réversion elle est toujours très élevée et pratiquement la même. Cette différence ne peut s'expliquer par la quantité de phase θ' présente, mais la persistance de traînées sur certains diagrammes conduit à admettre qu'après trempe les zones GP ne se transforment pas toujours complètement en phase θ'' . Cela n'est probablement qu'une manifestation du caractère irrégulier de la précipitation après trempe. Dans le cas de l'alliage réverti, le réseau présente moins d'imperfections et la précipitation évolue d'une manière beaucoup plus régulière.

La courbe de dureté B montre que le durcissement, après un retard initial, se produit ensuite très rapidement, ce qui confirme l'importance de la phase θ'' . La dureté après réversion est faible : 50,5 kg/mm², mais toutefois légèrement plus élevée qu'à 25° et à 100°. La dureté maximum atteinte est supérieure de 6 kg/mm² à celle obtenue par vieillissement à 150° après trempe à l'eau (courbe A), de sorte qu'une même dureté est

atteinte ici beaucoup plus rapidement. Les dosages effectués montrent de plus qu'à dureté égale, l'échantillon contient nettement moins de phase θ' après réversion qu'après trempe à l'eau : au maximum de dureté, il n'y a qu'environ 3 % de la quantité précipitable à 150°.

B. — Vieillissement préliminaire 9 h à 150°.

Les traînées présentent alors déjà nettement les maximums d'intensité dûs à la phase θ'' (*fig. 52 a*), et après le traitement de réversion il reste des taches relativement faibles de θ'' (*fig. 52 b*). Au cours d'un nouveau vieillissement à 150°, on constate que ces taches se développent à peu près directement, sans que réapparaissent des traînées importantes. Comme précédemment, les taches de θ'' sont intenses et nettes dès 24 h (*fig. 52 c*) et l'on obtient ensuite les mêmes taches supplémentaires. En prolongeant le traitement jusqu'à 360 h, les taches supplémentaires deviennent moins nettes, et un chauffage de 24 h à 175° les fait disparaître complètement.

La courbe de dureté C montre également un certain retard initial, suivi d'un durcissement rapide conduisant à la même dureté maximum que précédemment. Mais la dureté après le traitement de réversion est de 63,1 kg/mm², ce qui traduit bien le fait que la réversion n'est pas complète. La phase θ' est un peu plus développée que précédemment, au maximum de dureté il y a environ 5 % de la quantité précipitable à 150°.

C. — Vieillissement préliminaire 72 h à 150°.

La phase θ'' est alors déjà relativement bien développée, et le traitement de réversion ne modifie guère le diagramme. Un nouveau vieillissement à 150° ne provoque d'abord qu'une légère augmentation d'intensité des taches de θ'' , avec des traces de taches supplémentaires, mais la phase θ' se développe rapidement et après 24 h la phase θ'' rétrograde.

La courbe de dureté D montre une légère augmentation de dureté, conduisant à un maximum du même ordre que celui obtenu après trempe à l'eau. La dureté après le traitement de réversion est déjà élevée : 91,7 kg/mm². Il n'y a plus à proprement parler réversion. Au maximum de dureté, l'alliage contient environ 14 % de la phase θ' précipitable à 150°.

D. — Interprétation des taches supplémentaires.

Dans les expériences que nous venons de décrire, ces taches apparaissent systématiquement vers la fin du développement de θ'' , et semblent donc liées à cette phase. Nous ne les avons jamais obtenues avec les échantillons vieillis après trempe. GEROLD a récemment observé ces taches au cours d'un revenu à 200° après vieillissement naturel (1954).

Deux interprétations se présentent :

1° en raison de la forte intensité des réflexions de θ'' après réversion, il est possible que les maximums secondaires de diffraction deviennent visibles. Le calcul de l'intensité



Fig. 52 *a*. — 9 h à 150°

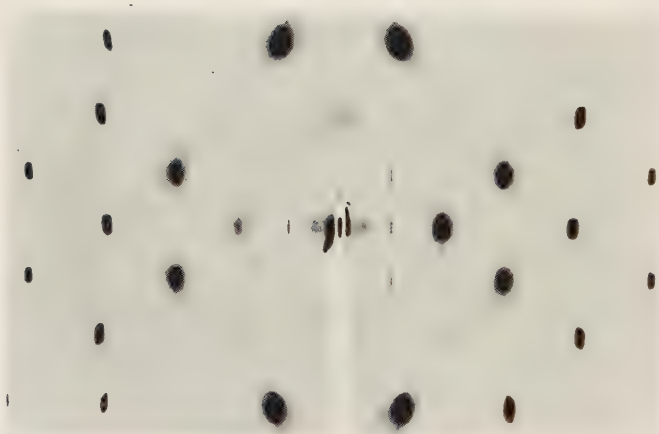


Fig. 52 *b*. — Après réversion



Fig. 52 *c*. — Réversion + 24 h à 150°

diffractionnée au voisinage de la direction correspondant à l'angle de BRAGG θ par une plaquette composée de N plans réticulaires d'équidistance d conduit en effet à l'expression suivante [GUINIER (1945 b)] :

$$(42) \quad I = N^2 u^2 \left[\frac{\sin \Phi}{\Phi} \right]^2,$$

avec :

$$(43) \quad \Phi = \frac{2\pi}{\lambda} N d \varepsilon \cos \theta,$$

où u est l'amplitude diffractée par un plan et $2(\theta + \varepsilon)$ l'angle de diffraction. Le maximum principal est obtenu pour $\Phi = 0$, c'est-à-dire $\varepsilon = 0$, et l'étude de sa largeur à mi-intensité conduit à la formule de SCHERRER (17).

Ce maximum principal est flanqué de deux maximums secondaires, obtenus pour une valeur de Φ voisine de $\frac{3\pi}{2}$, donc pour un angle ε qui s'écrit, compte tenu de la relation de BRAGG :

$$(44) \quad \varepsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{\operatorname{tg} \theta_n}{nN},$$

n étant l'ordre de la réflexion sur les plans réticulaires considérés.

Dans le cas des plaquettes θ'' obtenues à 150° , nous avons trouvé que $d = 7,76 \text{ \AA}$ et que $h = Nd = 25 \text{ \AA}$. L'équation (44) montre que la valeur de ε est alors voisine de $\frac{\theta_1}{2}$, c'est-à-dire que les maximums secondaires sont situés approximativement au milieu des intervalles entre les réflexions $(00 l)$, ce qui correspond bien à nos observations. De plus, leur intensité calculée d'après (42) est de l'ordre de celle que nous avons mesurée.

Lorsque l'on prolonge le revenu à 150° , les réflexions θ'' deviennent moins larges, et l'on conçoit que les taches supplémentaires soient alors moins nettes, car elles sont en fait constituées par deux maximums secondaires qui se séparent pour se rapprocher chacun du maximum principal correspondant : les taches supplémentaires s'élargissent et deviennent plus faibles.

BAGARYATSKY a calculé la répartition d'intensité le long de l'axe $[00 l]$ du réseau réciproque pour la phase θ'' et la courbe indiquée présente ces maximums secondaires (1951). Il est toutefois curieux que les taches supplémentaires ne soient pas visibles dans d'autres circonstances qu'après réversion;

2° on peut également admettre que ces taches sont l'indice d'une légère modification de structure de la phase θ'' , faisant apparaître dans la direction de l'axe c une période double du paramètre habituel : l'empilement des plans (001) comporte ainsi un motif de 8 plans au lieu de 4. La surstructure de θ'' reste probablement très imparfaite et disparaît si l'on élève la température. De toute façon il s'agit d'une structure très voisine de celle de la phase θ'' normale.

Cette seconde interprétation nous paraît la plus acceptable.

5. — PREMIÈRES CONCLUSIONS

Nos résultats montrent que le traitement de réversion provoque la dissolution des zones GP, mais n'a pas d'effet sur la phase θ'' produite au cours du vieillissement antérieur. Si l'on prend la révertibilité comme critère pour distinguer entre durcissement à froid et durcissement à chaud, on peut dire que les zones GP caractérisent le premier, tandis que la phase θ'' appartient au second. Cela est encore une preuve de la discontinuité entre ces deux formes de ségrégation du cuivre. Ces conclusions ont été confirmées récemment par GEROLD (1954).

La comparaison des diagrammes avant et après réversion montre que les « traînées à surstructure » doivent être considérées comme la superposition de traînées continues dues aux zones GP et de taches θ'' , ce qui justifie les dosages effectués sur cette phase dès le début de son apparition.

6. — ESSAIS COMPLÉMENTAIRES

Afin de préciser le comportement de l'alliage vis-à-vis des séjours parasites à l'ambiante, nous avons étudié l'influence d'un revenu à température comprise entre 150° et 200° sur un alliage déjà vieilli naturellement.

A. — Revenu à 150°.

1° ÉCHANTILLON VIEILLI PENDANT QUELQUES MINUTES A L'AMBIANTE.

Après trempe à l'eau et 5 mn à l'ambiante, la dureté est 61,0 kg/mm². Un revenu de 1 mn à 150° porte la dureté à 71,4 kg/mm², et si l'on poursuit ce traitement elle augmente régulièrement. Ainsi, à 150° il n'y a pas d'effet de réversion sensible pour un échantillon ayant subi un séjour très court à l'ambiante.

Les diagrammes confirment ce fait : même après un vieillissement de 1 h à l'ambiante, un revenu de 5 mn à 150° donne des traînées très intenses.

2° ÉCHANTILLON VIEILLI PENDANT 48 h A L'AMBIANTE.

Le vieillissement est alors presque complet, la dureté atteint 81,0 kg/mm². Après 1 mn à 150° elle tombe à 69,1 kg/mm², et elle baisse encore jusqu'à 64,1 kg/mm² à 16 mn, puis elle augmente. On voit donc que si le vieillissement naturel est avancé, l'effet de réversion est sensible.

B. — Revenu à 175° et à 200°.

A ces températures, la réversion se produit pour l'échantillon laissé 5 mn à l'ambiante comme pour celui vieilli pendant 48 h, mais alors que la réversion reste partielle à 175°, où la dureté passe par un minimum entre 4 et 8 mn, elle est totale à

200° dès 1 mn : la dureté reste alors sensiblement constante jusque vers 8 mn, puis elle augmente. Voici quelques résultats :

VIEILLISSEMENT PRÉLIMINAIRE à l'ambiante	TEMPÉRATURE DE REVENU	INITIALE	DURETÉ (kg/mm ²) APRÈS 1 mn	MINIMUM
5 mn	175°	61,1	58,1	53,9
48 h	200°	81,7	48,7	48,7

7. — REMARQUES SUR LES PHÉNOMÈNES DE RÉVERSION

Nous considérerons successivement les aspects suivants :

A. — Dissolution des zones GP.

KONOBEEVSKI a étudié théoriquement la stabilité des noyaux de cuivre dans l'aluminium en fonction de la température, et il explique qu'à 200° les particules formées à l'ambiante ne sont plus stables et se dissolvent (1943). HARDY observe toutefois que cette théorie est trop générale et propose une interprétation thermodynamique, basée sur le fait que les phases θ'' et θ' sont des formes de ségrégation plus stables que les zones GP (1950).

La théorie de KONOBEEVSKI fait cependant ressortir l'importance de la dimension des amas, et cela permet de comprendre pourquoi on constate une réversion partielle à 150° et à 175° : ce ne sont alors que les plus petites zones qui se dissolvent. Dans le cas de l'échantillon revenu à 150° après un vieillissement de quelques minutes à l'ambiante, le phénomène n'intéresse qu'extrêmement peu de cuivre et les zones non dissoutes se développent rapidement, en même temps que se produit le durcissement normal dans les autres régions de l'alliage : on n'observe alors aucun effet de réversion, le durcissement est au contraire accéléré.

Si l'alliage contient de la phase θ'' , le traitement de réversion n'altère pas sensiblement cette phase, qui est plus stable que les zones GP.

B. — Comparaison entre l'état trempé et l'état réverti.

D'après les idées de GAYLER et de KONOBEEVSKI, la réversion donne une solution solide homogène semblable à celle qui existe immédiatement après trempe. Mais en réalité l'expérience prouve qu'elles ne sont pas identiques. Nous avons en effet vu qu'après réversion la vitesse de durcissement de l'alliage est plus faible qu'après trempe. Cette différence ne peut pas s'expliquer par une variation de composition de la solution solide, car les précipités θ' formés pendant le traitement de réversion sont en quantité trop faible pour jouer un rôle.

Il semble que l'on puisse rendre compte des faits observés en faisant intervenir *l'état de perfection du réseau* [GUINIER (1949)]. Ce sont vraisemblablement les imperfections du réseau qui constituent les amorfes de précipitation autour desquelles les atomes de cuivre viennent se grouper.

Or la trempe conserve à basse température des noyaux de fluctuation existant à la température de mise en solution [COTTRELL (1951)] et nous avons déjà dit qu'elle provoque des déformations. Il faut ajouter qu'au cours de la tempe la solution solide passe par un intervalle de température où elle est déjà sursaturée et où les vitesses de réaction sont grandes, ce qui peut accentuer les troubles d'homogénéité. Cet état d'imperfection favorise la précipitation.

Quand on porte l'alliage durci à 205°, les zones GP ne sont plus stables et l'on peut admettre avec KONOBEVSKI qu'elles se dissolvent. Il y a donc dispersion du cuivre, mais en même temps réorganisation des atomes d'aluminium, qui sont rendus plus mobiles par l'élévation de température. C'est une véritable restauration qui s'opère, favorisée peut-être par les déplacements des atomes de cuivre.

Lorsqu'après le traitement de réversion l'alliage est ramené à la température ordinaire, la solution solide retrouve la sursaturation qu'elle avait après trempe, mais le refroidissement subi est bien moins brutal qu'une trempe, donc il y a très peu de tensions internes. De plus, les hétérogénéités existant à 205° sont beaucoup plus rares qu'à la température de mise en solution.

En résumé, l'alliage réverti est moins déformé et plus homogène que l'alliage trempé. Il y a donc moins d'amorfes possibles pour le rassemblement des atomes de cuivre, donc la vitesse de formation des zones GP est diminuée. Cela explique également pourquoi la dureté initiale est plus faible.

C. — Développement de la phase θ'' .

Lorsque l'on effectue un revenu à 150° sur l'alliage réverti, la phase θ'' se développe plus rapidement qu'après trempe. Cela est probablement dû au fait que les atomes de cuivre ne sont pas attirés comme dans le vieillissement normal par de nombreuses zones, mais viennent grossir les germes θ'' préexistants ou qui se forment à 150°. Ceux-ci prennent alors un développement plus considérable qu'après trempe. Il est de plus probable que la phase θ'' cohérente avec la matrice se développe plus facilement dans un réseau non perturbé et ait alors une structure plus parfaite, d'où l'apparition des maximums secondaires ou des taches de surstructure.

D. — Développement de la phase θ' .

La mobilité des atomes pendant le traitement de réversion permet à des germes de phase θ' de se former et à certains d'entre eux de croître. Mais l'alliage contient moins de phase θ' après réversion que si on lui fait subir un traitement de 4 mn à 205° immédiatement après trempe. Cela est compréhensible, car dans ce dernier cas la précipitation se fait directement sous forme de cristaux θ' , qui est la phase intermédiaire la plus stable à cette température. Toutes les imperfections qui existent dans le réseau après trempe

peuvent alors jouer le rôle d'amorces pour la germination de θ' . Dans l'alliage préalablement durci, au contraire, ces imperfections sont occupées par les zones GP et, de plus, tant que ces zones ne sont pas dissoutes, la précipitation est ralentie puisque la solution solide est moins sursaturée.

Bien entendu, en poursuivant le traitement à 205° la phase θ' se développe de façon appréciable et la dureté s'accroît de ce fait. Il existe un temps optimum, que l'expérience fixe à 4 mn, où les amas sont entièrement dispersés sans qu'il y ait une quantité sensible de phase θ' .

On pourrait également obtenir la réversion à des températures plus élevées, par exemple 250° ou 300°, mais la précipitation de θ' est alors très rapide et on ne peut pas saisir le moment où les zones sont dissoutes sans que la précipitation soit appréciable.

On comprend alors pourquoi, en pratique, la réversion est un phénomène qui se produit dans un intervalle de température étroit et pour un temps de revenu bien déterminé.

INFLUENCE D'UN ÉCROUISSAGE APRÈS TREMPE SUR LA CINÉTIQUE DE LA PRÉCIPITATION

1. — POSITION DU PROBLÈME

L'influence d'un écouissage après trempe sur le vieillissement de l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, dont les plus récents sont ceux de GAYLER (1946 *b*) et de BERGHEZAN (1952). GAYLER écouit ses échantillons par laminage, à des taux variant de 10 à 96 %. Les essais de dureté montrent qu'une augmentation de dureté considérable se produit au moment du laminage, et l'aspect des micrographies conduit à penser que l'alliage est alors déjà dans un état de vieillissement relativement avancé, correspondant au palier des courbes de dureté de l'alliage normal. Si l'on fait suivre l'écrouissage d'un vieillissement naturel, on constate que la dureté n'augmente plus, tandis qu'un revenu à température plus élevée entraîne en général une augmentation de dureté, et la dureté maximum est atteinte plus rapidement qu'avec l'alliage normal. GAYLER en conclut que l'écrouissage après trempe accélère le vieillissement. Pour des écouissages importants et des températures de revenu élevées, GAYLER a observé l'apparition de particules précipitées, qui ne peuvent être identifiées avec certitude, car l'étude microscopique d'un alliage très déformé est difficile.

BERGHEZAN écouit ses échantillons de 3 à 10 % par traction et suit leur évolution au moyen d'essais de traction. Il trouve qu'après écouissage l'alliage ne durcit plus à l'ambiante, tandis qu'aux températures plus élevées le durcissement ne se manifeste qu'après un certain retard, et en conclut que l'écrouissage ralentit le durcissement. Les courbes de dureté obtenues par GAYLER à 100° confirment l'existence d'un palier initial.

Ces deux études ne sont qu'apparemment contradictoires, car en fait elles sont complémentaires. Aucune ne donne cependant une explication claire des phénomènes observés.

Le problème revient essentiellement à mettre en évidence les modifications de l'évolution structurale dues à l'écrouissage. Nous avons vu que les diagrammes de cristal oscillant permettent d'identifier aisément et sûrement les zones GP, ainsi que les phases θ'' , θ' et θ . Mais leur application au cas de l'alliage écoui est limitée, car on rencontre des difficultés d'interprétation lorsque le taux d'écrouissage dépasse 30 %. Au-dessus de cette valeur, on a cependant la possibilité d'étudier la précipitation des phases θ' et θ au moyen des diagrammes DEBYE-SCHERRER.

Dans notre travail, l'écrouissage est en général obtenu par laminage. Si e_0 désigne l'épaisseur initiale et e l'épaisseur finale, nous appelons taux d'écrouissage le rapport

$$\tau = \frac{e_0 - e}{e_0}$$

2. — ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DES PHASES θ' ET θ SUR DES ÉCHANTILLONS POLYCRISTALLINS

A. — Méthode.

Les diagrammes sont effectués sur une chambre focalisante à monochromateur, dont le porte-film cylindrique a pour diamètre 57,3 mm. Le coefficient massique d'absorption de l'alliage pour le rayonnement Cu K α étant 49,1 C.G.S., l'épaisseur optimum des échantillons est 0,07 mm. On a utilisé des bandes de tôle d'épaisseur telle qu'après écrouissage elle soit de l'ordre de 0,05 à 0,1 mm. Afin de limiter le grossissement du grain, le traitement de mise en solution est en général réduit à 30 mn. Après trempe à l'eau,

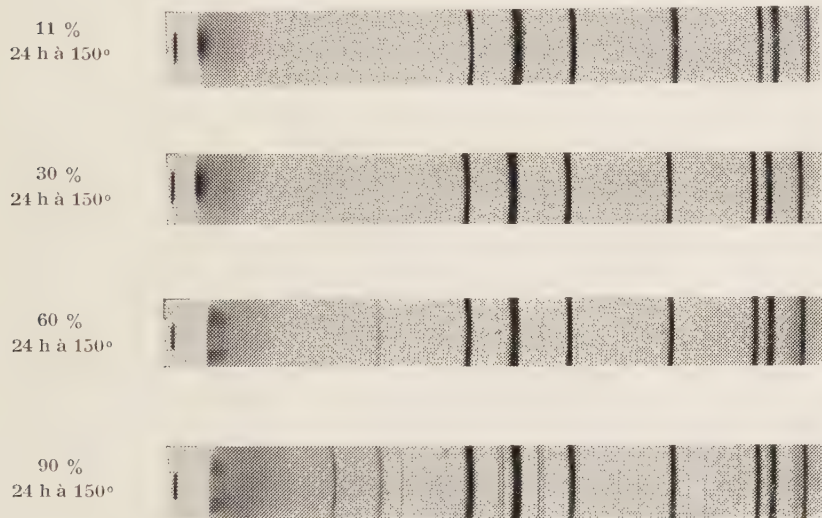


Fig. 53

l'échantillon est écroui par laminage, ou par traction pour les taux inférieurs à 10 %. Découpé à la dimension voulue, il est serré dans le porte-échantillon, conjointement avec une feuille de nickel d'épaisseur 5 microns dont la raie (220) sert de référence d'intensité pour les dosages. Le traitement de revenu est effectué sur l'échantillon ainsi monté. Le temps de pose est sensiblement plus long que pour les diagrammes de cristal oscillant, en général 2 h. Les courbes de précipitation tracées avec cette méthode montrent que les raies les plus intenses des phases θ' et θ deviennent visibles pour un taux de précipitation de l'ordre de 10 %.

Nous avons pu ainsi explorer une gamme étendue de taux d'écrouissage, allant de 4 à 90 %.

Des échantillons écrouis à l'extrême ont été obtenus sous forme de poudre en limant dans de la glace fondante un morceau d'alliage trempé. On évite ainsi tout échauffement. Après séchage et tamisage, la limaille est collée au vernis glyptal entre deux feuilles de nickel de 2 microns, et l'ensemble est serré dans le porte-échantillon.

B. — Résultats.

Dans chaque cas, nous avons recherché le temps d'apparition des phases θ' et θ . Pour θ' la raie la plus intense est (111), tandis que pour θ c'est (110), mais il est souvent plus commode de considérer le doublet (310) (202). Les principaux résultats de nos observations, portant en général sur des durées totales de 1 mois, sont résumés dans le tableau ci-après [GRAF et GUINIER (1954 a)]. On voit que l'écrouissage avance de façon considérable l'apparition des phases θ' et θ , dans le temps et dans l'échelle des températures. Ainsi à 150°, alors que dans l'alliage normal θ' ne devient visible que vers 15 jours, après écrouissage de 30 % ce délai est ramené à 7 h. Dans l'alliage soumis à un écrouissage extrême la phase d'équilibre θ est obtenue à la température ordinaire, alors que dans l'alliage normal on ne l'observe que vers 300°.

La figure 53 montre les diagrammes obtenus après 24 h à 150° pour des écrouissages croissants : on voit l'apparition progressive des phases θ' et θ . Les précipités formés à basse température sont probablement très petits, car les raies sont floues.

C. — Interprétation.

Au chapitre 2, nous avons indiqué les températures auxquelles se développent habituellement les phases θ' et θ dans l'alliage trempé. Mais nous avons vu que la cinétique varie avec la vitesse de trempe. Ici elle arrive à être complètement bouleversée : il n'existe donc pas de températures définies de transition entre les différents stades de la précipitation. C'est, au fond, la généralisation des observations de CASTAING et GUINIER sur l'apparition des premiers précipités θ' dans les régions perturbées, car dans l'alliage écroui tout le volume d'un cristal est déformé. Le mode de décomposition de la solution solide est gouverné par la nature des germes qui peuvent prendre naissance. Dans l'alliage normal, l'accroissement de l'agitation thermique par augmentation de la température de revenu est nécessaire pour la germination de θ' puis de θ . Mais après écrouissage, l'énergie accumulée dans les déformations du réseau permet la formation de ces phases à

Écrouissage

Échantillons polycristallins

ÉTAT INITIAL DE L'ALLIAGE	TEMPÉRATURE DE REVENU	TEMPS D'APPARITION DES PHASES	
		θ'	θ
Trempe à l'eau	150°	15 jours	non obs.
Trempe, tractionné 4 %	150°	60 h	non obs.
Trempe, laminé 11 %	150°	20 h	non obs.
Trempe, laminé 30 %	150°	7 h	non obs.
Trempe, laminé 60 %	150°	2 h	24 h
Trempe, laminé 90 %	150°	30 mn	5 mn
Trempe, réduit en poudre	25°	non obs.	20 jours
Trempe, réduit en poudre	75°	non obs.	4 h
Trempe, réduit en poudre	150°	48 h (traces)	2 mn

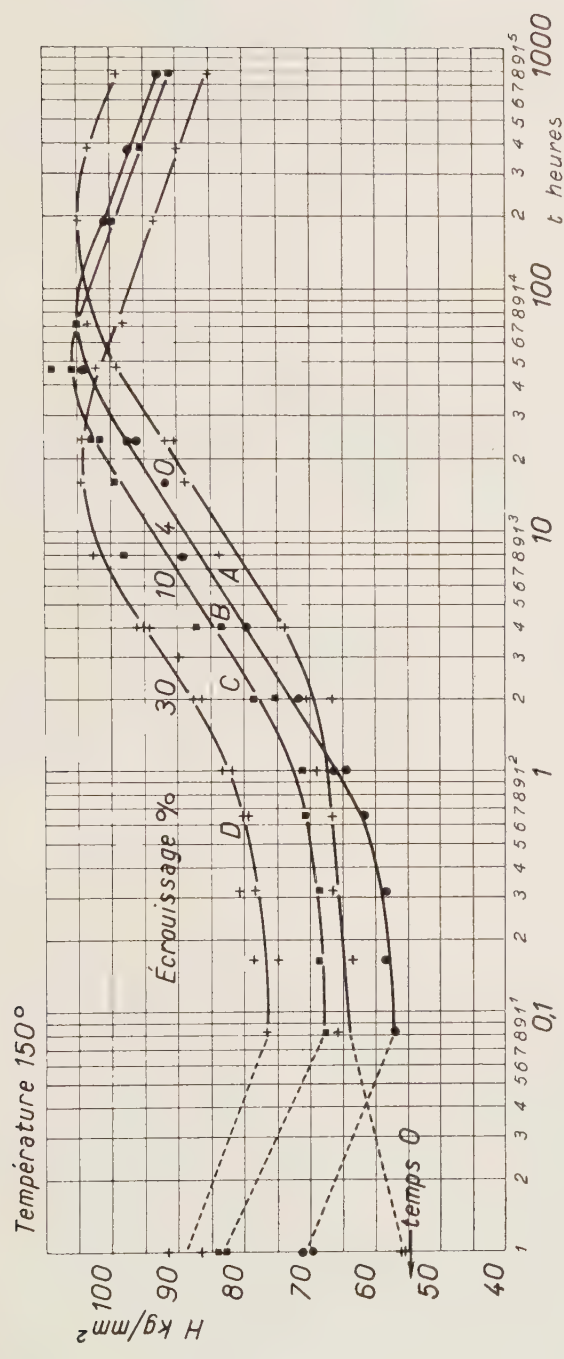


Fig. 54

plus basse température. Nos résultats montrent également que, pour les taux d'écrouissage élevés, la phase θ apparaît plus rapidement que la phase θ' : dans le cas de la limaille, cette dernière ne se développe pratiquement plus. Il est compréhensible que dans une matrice très déformée la phase θ' ne puisse se développer que difficilement, car elle est en épitaxie avec le réseau de l'aluminium sur les plans (100).

D. — Comparaison avec les courbes de dureté.

Nous avons fait des mesures de dureté sur des éprouvettes trempées à l'eau et vieilles à 150° après trempe ou après laminage de 4, 10 et 30 %. Les résultats sont représentés *figure 54*. Dans chaque cas, nous avons tracé une courbe moyenne, sans chercher à mettre en évidence le palier intermédiaire, car nos points ne sont pas en nombre suffisant pour le situer avec certitude. On se rend toutefois compte que ce palier doit exister entre 10 et 20 h environ, sauf probablement pour la courbe D, qui correspond à 30 %. Le maximum de dureté est partout sensiblement le même, mais il est atteint d'autant plus rapidement que le taux d'écrouissage est plus élevé.

Le durcissement de l'alliage normal aux températures inférieures à 150° est dû à la présence de zones GP et de phase θ'' : l'adoucissement correspond au développement de la phase θ' . Dans l'alliage écroui la précipitation de θ' est beaucoup plus précoce, d'où modification de la cinétique du durcissement qui, vers 30 % d'écrouissage, ressemble à celle de l'alliage normal aux températures supérieures à 200°. D'après les courbes de dureté publiées par GAYLER, pour les écrouissages très élevés, quand la phase θ se forme, il n'y a plus de durcissement.

3. — ÉTUDE DE LA PRÉ-PRÉCIPITATION SUR DES ÉCHANTILLONS MONOCRISTALLINS

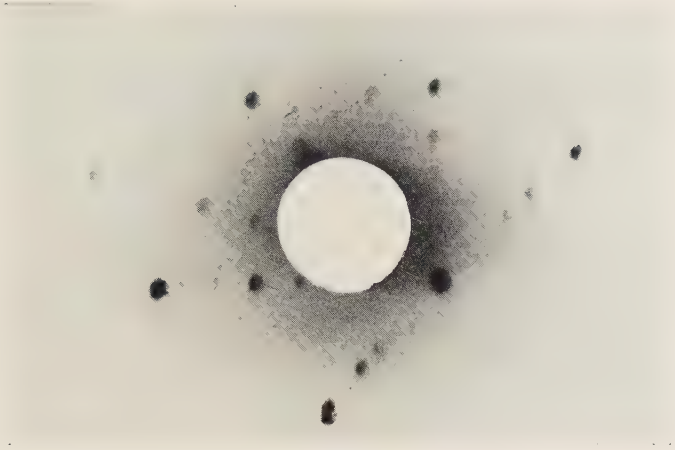
A. — Méthode.

Les échantillons utilisés sont des plaquettes monocristallines de 15 × 24 mm, dont l'épaisseur initiale est voisine de 1 mm. Après trempe à l'eau, ils sont écrouis par laminage, puis vieillis à différentes températures et des diagrammes de cristal oscillant sont effectués avec l'appareillage que nous avons décrit.

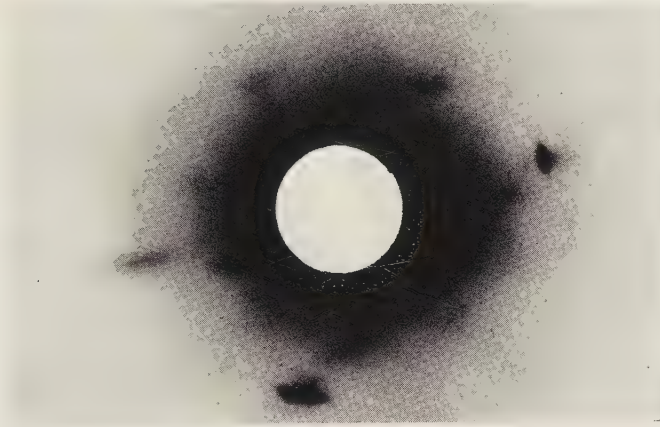
On peut ainsi observer les diffusions caractéristiques des zones GP et de la phase θ'' . Ces diagrammes permettent, en outre, de déceler l'apparition de la phase θ' avec une sensibilité bien supérieure à celle des diagrammes DEBYE-SCHERRER : les taches (111) sont visibles dès un taux de précipitation de l'ordre de 1 %.

Les taux d'écrouissage appliqués vont de 1 à 30 %. Vu l'épaisseur des échantillons, ils peuvent être déterminés avec une approximation satisfaisante même pour les faibles valeurs.

La déformation des monocristaux laminés est complexe, nous n'avons pas cherché à l'analyser. La *figure 55* montre, par exemple, les diagrammes de LAUE en retour relatifs à un même échantillon avant et après laminage de 9 %. On voit que, dans ce dernier cas, les taches conservent sensiblement la même position, mais sont considérablement élargies. Les textures obtenues sont certainement voisines de celles observées par MANENC pour l'aluminium pur (1953).



Après trempe



Après écouissage 9 %

Fig. 55



Fig. 56

B. — Résultats à la température ordinaire.

1^o DIAGRAMMES DE RAYONS X.

Immédiatement après un écrouissage de 9 %, le diagramme présente des traînées faibles et floues, qui évoluent peu au cours du vieillissement à l'ambiante (*fig. 56*). Même après plusieurs semaines, on n'obtient jamais de traînées intenses comparables à celles que l'on observe sur l'alliage vieilli normalement après trempe.

Dans nos expériences, l'intervalle entre la trempe et le laminage est habituellement de 2 à 3 mn et des essais préliminaires nous ont permis de vérifier que l'écrouissage d'un échantillon déjà vieilli ne fait pas disparaître les traînées dues aux zones GP. On

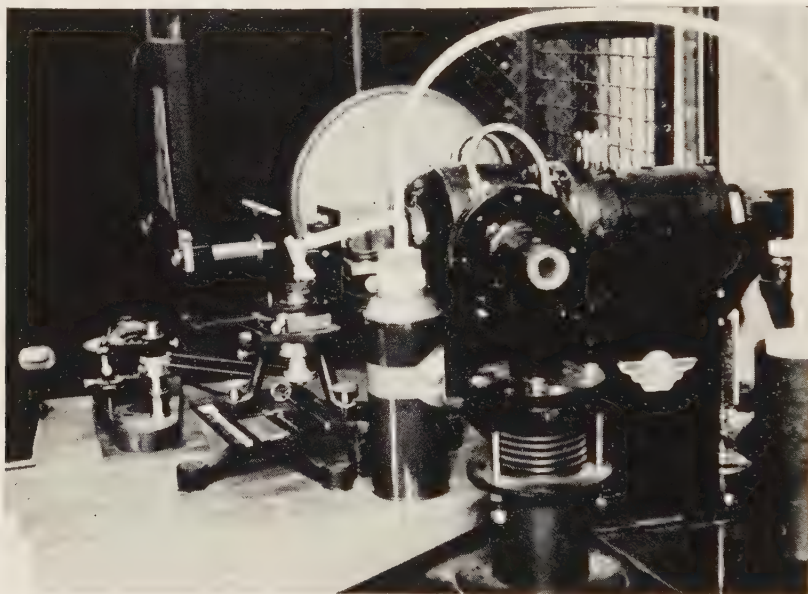


Fig. 57

est donc amené à se demander si les traînées observées après écrouissage sont préexistantes, c'est-à-dire ont été formées entre la trempe et le laminage, ou bien s'il s'agit de traînées formées pendant ou immédiatement après le laminage.

Afin de préciser ce point, nous avons réduit les séjours parasites à l'ambiante :

- a) en transportant l'échantillon dans de l'azote liquide. L'échantillon reste alors moins de 1 mn à l'ambiante;
- b) en effectuant les diagrammes à basse température.

Pendant la pose, on maintient sur l'échantillon un jet d'azote, refroidi d'abord dans un serpentin plongé dans l'azote liquide, puis par barbotage dans l'azote liquide (*fig. 57*) : la température de l'échantillon atteint en quelques minutes — 10°, et se stabilise vers — 25°, ralentissant fortement l'évolution de l'alliage. L'enregistrement est

fait sur film plan, et il apparaît des anneaux ponctués dûs au givre qui se dépose sur l'échantillon. Afin d'avoir plus d'intensité, ce dernier est en général laissé fixe.

Nous avons ainsi pu comparer dans de bonnes conditions les échantillons après trempe et après laminage de 9 %. Dans les deux cas on obtient des traînées faibles et floues, mais elles sont plus intenses après laminage. On constate de plus que l'intensité de ces traînées augmente légèrement au début du vieillissement à l'ambiante.

Il est donc certain que des amas plans analogues aux zones GP se forment pendant et immédiatement après écrouissage.

2° MESURES DE DURETÉ.

Les mesures effectuées immédiatement après laminage montrent que l'augmentation de dureté est notable, même pour les faibles taux d'écrouissage. Voici quelques résultats :

(La dureté moyenne après trempe est 56,7 kg/mm²)

TAUX D'ÉCROUISSAGE	DURETÉ APRÈS ÉCROUISSAGE	AUGMENTATION DE DURETÉ
%	kg/mm ²	kg/mm ²
1,2	62,1	5,4
4,4	72,4	15,7
10	82,7	26,0
31	92,3	35,6

D'après les essais aux rayons X, cette augmentation de dureté ne serait pas uniquement due à la déformation du réseau, puisque des zones apparaissent pendant l'écrouissage. Il est possible de séparer ces deux facteurs en soumettant au même traitement mécanique des échantillons dans lesquels la majeure partie du cuivre est rassemblée en gros précipités, qui perturbent relativement peu la déformation de la matrice. Ainsi, après un revenu de 24 h à 250°, on obtient les valeurs suivantes :

DURETÉ INITIALE	TAUX D'ÉCROUISSAGE	DURETÉ APRÈS ÉCROUISSAGE	AUGMENTATION DE DURETÉ
kg/mm ²	%	kg/mm ²	kg/mm ²
65,5	3,8	66,4	0,9
65,1	12,5	72,6	7,5
65,0	30	77,1	12,1

La comparaison met en évidence une différence considérable. Elle ne peut pas s'expliquer par les séjours parasites à l'ambiante; nous avons vu que ces derniers n'excèdent pas 3 mn et que 5 mn après trempe la dureté est de l'ordre de 61 kg/mm².

Le durcissement supplémentaire s'interprète parfaitement si l'on admet que des zones se forment pendant l'écrouissage, ce qui confirme les résultats obtenus par les rayons X.

Il est d'autre part intéressant d'examiner l'évolution de la dureté à l'ambiante après écrouissage. En général elle augmente peu et atteint rapidement un palier. Après

trempe l'augmentation de dureté est de l'ordre de 30 kg/mm^2 , et la dureté maximum est pratiquement atteinte dès 48 h. Voici, par comparaison, quelques résultats après écrouissage :

TAUX D'ÉCROUISSAGE	DURETÉ APRÈS ÉCROUISSAGE	DURETÉ MAXIMUM	AUGMENTATION DE DURETÉ	DÉBUT DU PALIER
%	kg/mm^2	kg/mm^2	kg/mm^2	
1,2	62,1	77,6	15,5	24 h
4,4	72,4	78,4	6,0	6 h
10	82,7	86,7	4,0	2 h
31	92,3	94,0	1,7	1 h

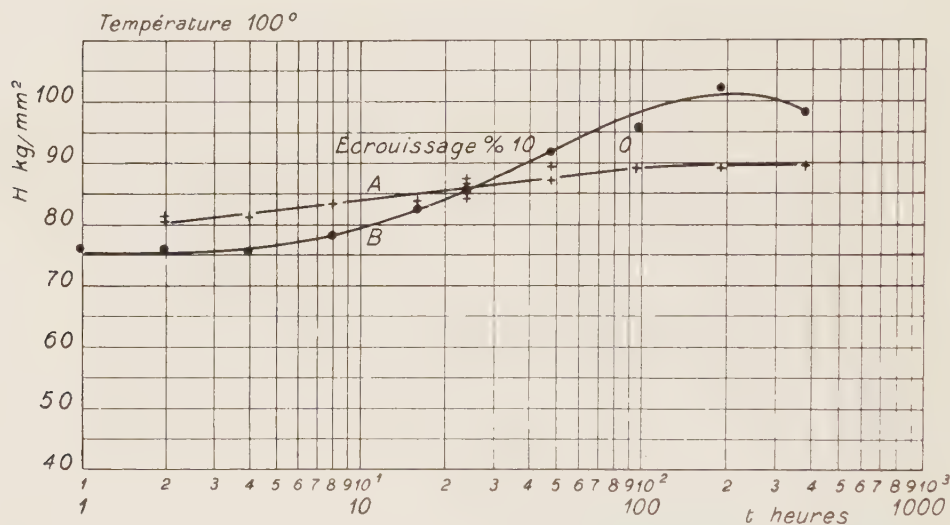


Fig. 58

On voit que pour un taux d'écrouissage de 10 % on obtient la même dureté maximum qu'après trempe. L'évolution de l'alliage est alors terminée dès 2 h, ce qui correspond aux observations faites sur les diagrammes.

C. — Résultats à 100° .

1^o DIAGRAMMES DE RAYONS X.

Immédiatement après écrouissage de 9 %, les diagrammes présentent les traînées faibles et floues décrites précédemment. Ces traînées restent d'abord faibles, et ne deviennent intenses qu'entre 24 h et 48 h. Ainsi, le développement des zones GP se fait avec un retard comparable à celui observé après réversion. La phase 0' apparaît vers 120 h.

2^o MESURES DE DURETÉ.

La figure 58 montre les courbes de dureté obtenues après trempe (A) et après écrouissage de 9,5 % (B). Dans ce dernier cas, la dureté initiale est $79,4 \text{ kg/mm}^2$, et au

cours des premières heures de revenu à 100° elle baisse jusqu'à 75,3 kg/mm². Le durcissement se produit ensuite avec un retard notable, correspondant à celui observé pour les trainées.

Ces résultats suggèrent l'idée d'une réversion partielle des zones formées pendant l'écrouissage.

D. — Résultats à 150°.

1° DIAGRAMMES DE RAYONS X.

Les résultats du dépouillement des diagrammes sont résumés dans le tableau ci-après [GRAF et GUINIER (1954 b)]. On voit qu'immédiatement après écrouissage les diagrammes présentent toujours les trainées faibles et floues signalées précédemment. Après 15 mn de revenu à 150° ces trainées ont pratiquement disparu, sauf pour les faibles déformations, ce qui confirme l'existence d'une réversion des zones formées pendant

Écrouissage

Échantillons monocristallins — Température de revenu 150°

TAUX D'ÉCROUISSAGE %	0	1,4	5	10	31
<i>Zones GP :</i>					
Immédiatement après écrouissage	Trainées faibles et floues				
Après 15 mn à 150° ...	Trainées intenses	Trainées moins faibles	Trainées très faibles	Trainées extrêmement faibles	
Trainées intenses	15 mn	1 h	2 h	5 h	5 h
<i>Phase θ'' :</i>	Nette à 72 h	Nette à 96 h	Assez nette vers 72 h	Traces vers 24 h	Faibles traces vers 24 h
Évolution ultérieure de la pré-précipitation ..	θ'' max. à 168 h	θ'' max. à 120 h	Trainées faibles à 168 h	Trainées faibles à 96 h	Trainées faibles à 48 h
<i>Phase θ' :</i>					
Temps d'apparition (taux de précipitation 1 %)	24 h	16 h	5 h	1 h	30 mn

l'écrouissage. Les trainées réapparaissent ensuite avec un retard variable, atteignant 5 h pour les fortes déformations, c'est-à-dire du même ordre que le retard observé après réversion.

Le développement de la phase θ'' semble aussi légèrement retardé, mais surtout, à mesure que croît l'écrouissage, la précipitation de la phase θ' est de plus en plus avancée, de sorte qu'à partir d'un taux d'écrouissage d'environ 10 % la phase θ'' ne se produit pratiquement plus, et les zones GP elles-mêmes disparaissent rapidement.



10 % : 0 h



10 % : 15 mn à 150°

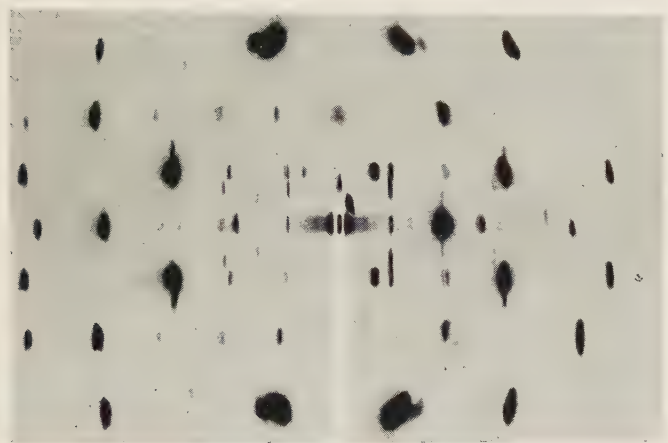


10 % : 1 h à 150°

Fig. 59



10 % : 5 h à 150°



10 % : 24 h à 150°

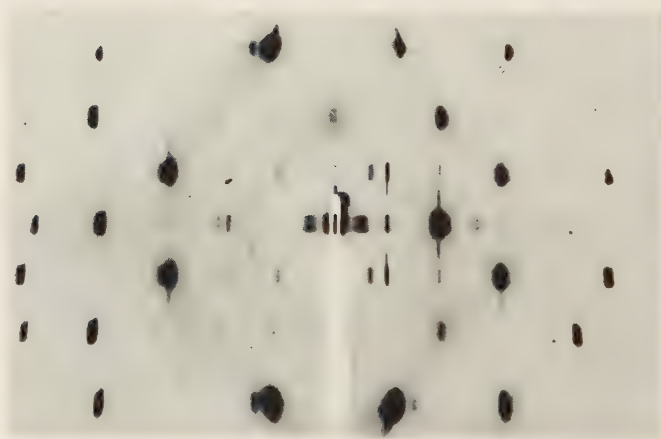


10 % : 168 h à 150°

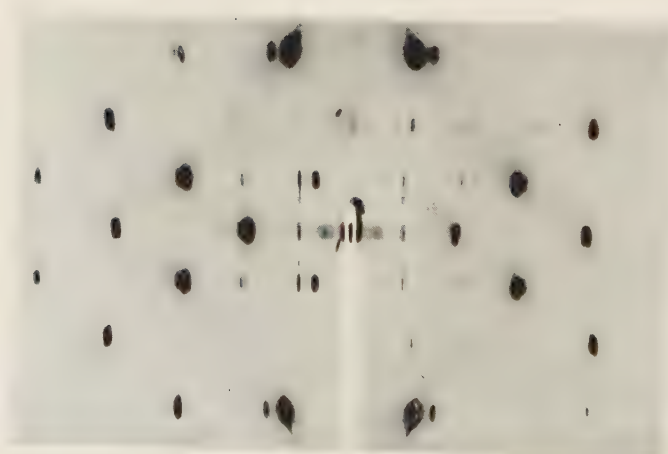
Fig. 59 (suite)



0 % : 72 h à 150°



1,1 % : 72 h à 150°



5 % : 72 h à 150°

Fig. 60



10 % : 72 h à 150°



31 % : 72 h à 150°

Fig. 60 (suite)

La *figure 59* montre quelques diagrammes obtenus pour un laminage de 10 %, et la *figure 60* réunit les diagrammes effectués après 72 h de revenu à 150° dans diverses conditions d'écroissage.

Nous avons également fait un essai avec un laminage de 60 %. Même pour cette forte déformation, on observe encore l'apparition de trainées, mais elles deviennent faibles dès 24 h. Les taches de la phase θ' sont déjà intenses à 5 h.

2° MESURES DE DURETÉ.

La *figure 54* représente les courbes de dureté correspondantes. L'évolution de la dureté au début du revenu à 150° est la suivante :

TAUX D'ÉCROISSAGE	DURETÉ APRÈS ÉCROISSAGE	DURETÉ APRÈS 5 mn A 150°	DIMINUTION DE DURETÉ
%	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²
3,9	69,7	56,8	12,9
10	83,7	67,3	16,4
30	91,4	76,6	14,8

L'effet de réversion est donc incontestable. Précisons qu'après trempe, le même traitement fait augmenter la dureté de 9 kg/mm².

Il est également intéressant de comparer ces résultats à ceux que l'on obtient avec les échantillons primitivement recuits à 250°, puis laminés : on constate dans ce cas qu'un revenu de 10 mn à 150° provoque une faible augmentation de dureté, de l'ordre de 1 à 2 kg/mm². Cela indique qu'il ne se produit pas de restauration notable du réseau, et la chute de dureté observée ci-dessus est essentiellement due à la dissolution de zones, comme le montrent les rayons X.

Remarque. — Trois échantillons sont en général nécessaires pour chaque courbe de dureté, et il est difficile de régler le laminage pour obtenir exactement le même taux d'écroissage en une ou deux passes. Les taux indiqués sur le graphique sont donc des valeurs entières moyennes, mais les écarts dépassent rarement 0,5 % en valeur absolue.

E. — Interprétation des résultats.

Ainsi, alors que l'écroissage avance l'apparition des précipités θ' et θ , il retarde le développement des zones GP normales. Les phénomènes sont complexes, mais il est possible de les analyser comme suit :

Le fait essentiel est que des zones se forment pendant l'écroissage, mais, d'après l'allure des trainées observées, il s'agit d'amas de faibles dimensions. En se référant à la formule (3) qui donne l'amplitude diffusée par une zone, on voit que l'intensité des trainées est proportionnelle à N^2 , N étant le nombre d'atomes de cuivre rassemblés dans la zone. Si les ondes provenant de différentes zones sont incohérentes entre elles, ce qui est probable en raison de l'écartement des zones, et si n est le nombre de ces zones

par unité de volume, l'intensité des traînées données par un échantillon est proportionnelle à $N^2 n$. A quantité de cuivre segregée égale, elle est donc proportionnelle à N , c'est-à-dire que les petites zones sont moins visibles que les grandes.

Il est donc vraisemblable qu'après écrouissage les atomes de cuivre viennent se rassembler en noyaux très petits accrochés aux défauts du réseau. Ceux-ci deviennent alors des obstacles plus efficaces aux déformations plastiques. Au cours des premières minutes de revenu à 150° les petits amas se dissolvent, il y a une réversion, ce qui confirme leurs faibles dimensions. Les atomes de cuivre libérés et qui ne sont pas attirés par les germes de précipité θ' forment ensuite des zones GP analogues à celles de l'alliage non écroui revenu à 150°, mais, comme généralement après une réversion, ces zones apparaissent plus lentement qu'après trempe. On constate que le retard augmente avec le taux d'écrouissage, ce qui fait supposer que la proportion de cuivre engagée dans les petits amas varie dans le même sens et permet de comprendre le vieillissement naturel de l'alliage écroui.

Admettons en effet que les zones créées par l'écrouissage soient stables à la température ordinaire. Pour des écrouissages importants, la sursaturation de la solution solide est devenue faible et il ne peut donc pas se développer des zones plus étendues comme dans l'alliage non écroui; il s'en forme cependant quelques-unes, d'où une légère augmentation de dureté, mais dès 1 ou 2 h après écrouissage la dureté reste constante. Pour les faibles écrouissages par contre, l'augmentation de dureté est notable, mais la dureté maximum reste inférieure à celle après trempe. Cela provient du fait que de très petites zones sont moins efficaces pour bloquer les dislocations que les zones de dimensions normales obtenues après trempe.

La phase θ'' est encore nettement observable pour des taux d'écrouissage de l'ordre de 5 %, mais il est probable que les plaquettes θ'' croissent difficilement dans une matrice écrouie. La phase θ' , plus stable et moins cohérente avec le réseau de l'aluminium, prend rapidement un développement important, et les plaquettes θ'' se dissolvent. Lorsque le taux d'écrouissage est supérieur à 10 %, la phase θ'' n'apparaît pratiquement plus.

De toute façon, les effets de l'écrouissage tendent vers zéro en même temps que la déformation. La faible valeur des déformations de trempe conduit donc à penser que celles-ci jouent un rôle secondaire dans le durcissement à froid. Il est probable que le facteur essentiel de ce processus est l'hétérogénéité de la solution solide à haute température, dans la mesure où elle est conservée par la trempe.

En résumé, il est maintenant possible de rendre compte en détail des faits expérimentaux.

A la température ordinaire l'alliage écroui n'évolue que très peu, le durcissement est bloqué, car immédiatement après écrouissage une grande partie du cuivre est déjà rassemblée en amas très petits, ce qui confirme les observations de GAYLER.

A température plus élevée le durcissement se produit avec un certain retard, se traduisant sur les courbes de dureté par un palier initial, mais il ne s'agit que d'un phénomène secondaire dû à la réversion des zones créées par l'écrouissage. Malgré cette réversion, dont les effets sont probablement très localisés, le réseau reste très imparfait et la phase θ' apparaît avec une avance considérable.

Ces observations donnent une démonstration frappante du fait que les différents processus de décomposition sont indépendants : ils ne forment pas une « séquence » obligatoire. Leurs rapports mutuels dépendent de nombreux paramètres : le temps et la température de revenu ont été les plus étudiés. L'influence des imperfections du réseau dues à l'écrouissage est montrée ici.

4. — CONSÉQUENCES PRATIQUES

Les conclusions de notre étude sur le vieillissement après écrouissage ont une certaine importance pratique. Il est en effet courant de procéder au formage des pièces en alliage du type AU4 immédiatement après trempe. Le vieillissement naturel donne ensuite aux pièces une dureté voisine de celle que l'on aurait obtenue après trempe.



Fig. 61

Mais nos expériences montrent que l'alliage est alors dans un état beaucoup moins stable. Dans le cas de l'alliage vieilli après trempe, un échauffement en service à des températures de 100 à 150° conduit d'abord au développement de la phase θ'' , donc à un durcissement. Pour l'alliage écroui, le même échauffement provoque une précipitation accélérée des phases θ' et θ , et peut entraîner une baisse des caractéristiques mécaniques dès quelques heures. L'alliage devient également plus sensible à la corrosion. On voit ainsi les raisons précises pour lesquelles les alliages du type AU4 ne sont utilisables qu'à la température ordinaire, principalement lorsqu'ils sont écrouis. On voit également qu'afin d'éviter des écrouissages locaux intenses, il est préférable d'effectuer le formage des pièces après recuit à 400°, et de refaire ensuite un traitement de mise en solution suivi d'une trempe.

Un autre aspect du problème est le suivant : lorsqu'un alliage du type AU4 doit subir un traitement de revenu à une température de l'ordre de 150°, il est important d'éviter toute déformation mécanique des pièces après trempe, car les endroits déformés auront des caractéristiques moindres que celles prévues. Dans le cas d'un usinage des pièces, l'effet est toutefois localisé en surface. Nous avons procédé à l'expérience suivante : une plaquette épaisse d'alliage aluminium-cuivre à 4 % polie électrolytiquement

est trempée à l'eau, et l'une de ses faces est alors soumise à un écrouissage par tournage et polissage à la toile émeri. L'alliage est ensuite revenu pendant 48 h à 175°, ce qui doit normalement le porter au maximum de dureté. Des diagrammes DEBYE-SCHERRER sont effectués par réflexion sur une chambre focalisante avec monochromateur, le rayonnement étant celui du chrome pour limiter la pénétration. Alors que la face non écrouie ne montre que les raies de la solution solide, la face écrouie donne également celles de la phase θ (*fig. 61*). Un polissage électrolytique de cette dernière face, enlevant environ 0,02 mm, conduit au même diagramme que la face non écrouie. On voit donc que l'écrouissage superficiel créé par l'usinage donne après traitement thermique une structure très différente de la masse, mais l'épaisseur touchée est faible.

— — — — —

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail a été guidé par le souci de mettre en évidence l'influence de la perfection du réseau. Il est difficile de repérer ce facteur par un paramètre prenant des valeurs numériques précises, mais comme l'étude de l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre offre un intérêt pratique, nous nous sommes simplement placés dans les conditions usuelles d'emploi des alliages industriels correspondants, qui sont vieillis après trempe, réversion ou écrouissage. Dans chacun de ces cas, nous avons cherché à faire une description quantitative des phénomènes, et notre attention s'est plus particulièrement portée sur la phase θ'' , qui reste relativement mal connue.

Le réseau de l'alliage réverti est moins déformé et plus homogène que celui de l'alliage trempé. L'étude du revenu à 150° après réversion montre que la phase θ'' peut se développer indépendamment, sans l'existence préalable nécessaire de zones GP. La netteté des diagrammes de cristal oscillant donnés par θ'' à 200° et le fait que le dédoublement des raies de la solution solide à 150° est lié au développement de θ'' prouvent que θ'' est une véritable phase, tandis que les zones GP sont un trouble d'homogénéité à très petite échelle de la solution solide.

L'étude du vieillissement après écrouissage confirme l'indépendance des divers processus de décomposition : la précipitation des phases θ' et θ est alors considérablement avancée, tandis que la phase θ'' ne se développe pratiquement plus à partir d'un taux d'écrouissage de 10 %. Pour les plus fortes déformations, la phase θ' est à son tour supprimée et la phase d'équilibre θ se produit directement.

L'ensemble de nos observations apporte la preuve indiscutable qu'il n'y a aucune continuité nécessaire entre les divers constituants de revenu. Leurs structures sont différentes, et leur apparition successive est gouvernée d'une part par les valeurs relatives de leur énergie libre, mais d'autre part également par les conditions de germination et de croissance, qui sont fortement influencées par l'état de perfection du réseau. Ainsi, l'écrouissage facilite la germination de θ' et θ , mais gêne la croissance des plaquettes θ'' et θ' , en épitaxie avec le réseau. La théorie de la séquence énoncée par GEISLER et HILL (1948) est donc entièrement en défaut dans le cas des alliages aluminium-cuivre.

Nous avons montré que l'écrouissage entraîne la formation immédiate de petits amas plans de cuivre. Ceux-ci représentent probablement les nuages de COTTRELL liés aux dislocations accumulées dans le réseau par l'écrouissage, et sont donc produits par un mécanisme très différent de la diffusion, ce qui explique la grande rapidité du phénomène. L'existence de ces amas permet de donner une interprétation détaillée des courbes de dureté obtenues avec l'alliage écroui.

BIBLIOGRAPHIE

- I. A. BAGARYATSKY. — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **77** (1951), p. 45.
- A. BERGHEZAN. — *Thèse*, Paris, 1952.
- G. BORELIUS, J. ANDERSSON et K. GULLBERG. — *Ing. Vetensk. Akad. Handl*, **169**, (1943), p. 14.
- A. J. BRADLEY et P. JONES. — *J. Inst. Metals*, **51** (1933), p. 131.
- W. L. BRAGG. — *J. Sci. Instr.*, **24** (1947), p. 27.
- R. CASTAING et A. GUINIER. — *Comptes Rendus*, **228** (1949), p. 2033.
- R. CASTAING et G. LENOIR. — *Comptes Rendus*, **239** (1954), p. 972.
- A. H. COTTRELL. — *Theoretical Structural Metallurgy* (1951), p. 226.
- M. L. V. GAYLER. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 173** (1939), p. 83.
- M. L. V. GAYLER et R. PARKHOUSE. — *J. Inst. Metals*, **66** (1940), p. 67.
- M. L. V. GAYLER. — *J. Inst. Metals*, **72** (1946), p. 243.
- M. L. V. GAYLER. — *J. Inst. Metals*, **72** (1946), p. 543.
- A. H. GEISLER et J. K. HILL. — *Acta Cryst.*, **1** (1948), p. 238.
- A. H. GEISLER. — *Phase transformations in solids* (1951), p. 387.
- V. GEROLD. — *Z. Metallkunde*, **45** (1954), pp. 593 et 599.
- R. GLOCKER. — *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen* (1949), p. 218.
- R. GRAF et S. MONTEIL. — *Métaux et Corrosion*, **23** (1948), p. 109.
- R. GRAF et A. GUINIER. — *Comptes Rendus*, **238** (1954), p. 819.
- R. GRAF et A. GUINIER. — *Comptes Rendus*, **238** (1954), p. 2175.
- R. GRAF et A. GUINIER. — *Comptes Rendus*, **239** (1954), p. 52.
- R. GRAF. — *La Recherche Aéronautique*, n° 41 (1954), p. 51.
- A. GUINIER. — *Ann. de Phys.*, **12** (1939), p. 162.
- A. GUINIER. — *J. de Phys.*, **8** (1942), p. 124.
- A. GUINIER. — *Radiocristallographie* (1945), p. 61.
- A. GUINIER. — *Radiocristallographie* (1945), p. 199.
- A. GUINIER. — *Physica*, **15** (1949), p. 148.
- A. GUINIER. — *Comptes Rendus*, **231** (1950), p. 655.
- A. GUINIER. — *Acta Cryst.*, **5** (1952), p. 121.
- A. GUINIER. — *Z. Elektrochemie*, **56** (1952), p. 468.
- A. GUINIER et R. GRAF. — *Acta Cryst.*, **5** (1952), p. 150.
- A. GUINIER. — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **77** (1954), p. 680.
- H. K. HARDY. — *J. Inst. Metals*, **77** (1950), p. 457.
- H. K. HARDY. — *J. Inst. Metals*, **79** (1951), p. 321.
- H. K. HARDY et T. J. HEAL. — *Progress in Metal Physics*, **5** (1954), p. 143.
- J. HENGSTENBERG et G. WASSERMANN. — *Z. Metallkunde*, **23** (1931), p. 114.
- H. JAGODZINSKI et F. LAVES. — *Z. Metallkunde*, **40** (1949), p. 296.

- S. T. KONOBEEVSKI. — *J. Inst. Metals*, **69** (1943), p. 397.
- S. M. I. KSYCKI et L. F. YNTEMA. — *J. Electrochem. Soc.*, **96** (1949), p. 48.
- J. C. LANKES et G. WASSERMANN. — *Z. Metallkunde*, **41** (1950), p. 381.
- J. MANENC. — *Thèse*, Poitiers, 1953.
- L. F. MONDOLFO. — *Metallography of Al — Alloys* (1943), p. 16.
- G. D. PRESTON. — *Proc. Phys. Soc.*, **A 167** (1938), p. 526.
- G. D. PRESTON. — *Proc. Phys. Soc.*, **52** (1940), p. 77.
- A. SAULNIER. — *Rev. Aluminium*, **26** (1949), p. 235.
- A. SAULNIER et R. SYRE. — *Rev. Metallurgie*, **49** (1952), p. 1.
- J. M. SILCOCK, T. J. HEAL et H. K. HARDY. — *J. Inst. Metals*, **82** (1954), p. 239.
- C. S. SMITH et L. GUTTMAN. — *J. of Metals*, **5** (1953), p. 81.
- W. STENZEL et J. WEERTS. — *Metallwirtschaft*, **12** (1933), pp. 353 et 369.
- C. A. WERT. — *J. Appl. Phys.*, **20** (1949), p. 943.
- C. ZENER. — *J. Appl. Phys.*, **20** (1949), p. 950.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

PURIFICATION DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES
PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE
QUELQUES APPLICATIONS

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juin 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE